

EINFLUSS POLARER FLÜSSIGKEITEN AUF DAS LANGSAMBRUCHVERHALTEN VON SILICATGLÄSERN

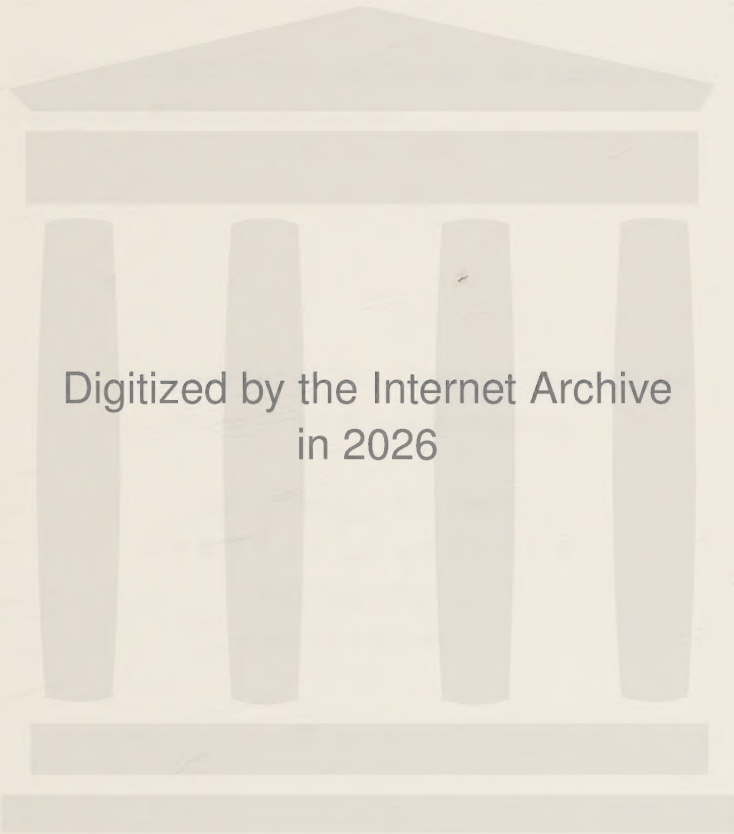
Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieur

vorgelegt von
Gerhard Steeger

Erlangen 1976

1976 № 458



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Dissertationsdruck

Blasaditsch GmbH • 89 Augsburg 17 • Theodor-Heuß-Platz 3 • Telefon (0821) 51 85 63

EINFLUSS POLARER FLÜSSIGKEITEN AUF DAS LANGSAMBRUCH-
VERHALTEN VON SILICATGLÄSERN

Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften der
Universität Erlangen-Nürnberg

zur Erlangung des Grades

D O K T O R - I N G E N I E U R

vorgelegt von

Gerhard Steeger

Erlangen 1976



Als Dissertation genehmigt vom Fachbereich Ingenieurwissenschaften der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung:	21.7.1976
Tag der Promotion :	15.10.1976
Dekan :	Prof. Dr. H. Schneider
Berichterstatter :	Prof. Dr. H. J. Oel
	Prof. Dr. H. Kaesche

I N H A L T S V E R Z E I C H N I S

	Seite
1. Einleitung	1
2. Experimentelle Anordnung und Versuchs- durchführung	7
2.1 Entwicklung der Zerreißapparatur	7
2.2 Dehnungsmessung	15
2.3 Messung der Rißgeschwindigkeit	18
2.4 Probenvorbereitung	19
2.5 Probenmaterial	23
2.6 Berechnung der Energiefreisetzungsrate	24
3. Testmessungen	25
3.1 Einachsiger Spannungszustand	25
3.2 Statischer Elastizitätsmodul	25
3.3 Vergleich mit Literaturarbeiten	28
3.4 Einfluß des adsorbierten Wassers	30
4. Auswahlkriterien für Flüssigkeiten als umgebendes Medium	31
4.1 Literaturarbeiten	31
4.2 Auswahlkriterien	34
4.3 Eigenschaften der Flüssigkeiten	37
5. Optische Bestimmung der Rißöffnung	42
6. Ergebnisse und Diskussion	47
6.1 Ergebnisse	47
6.1.1 Meßgenauigkeit	51
6.1.2 Einfluß der Flüssigkeiten	54
6.2 Diskussion der Ergebnisse	59
6.2.1 Plateauhöhe, Transportmechanismen im Riß	61

	Seite
6.2.2 Reaktionsmechanismen an der Rißspitze	68
6.2.2.1 Primärreaktionen	69
6.2.2.2 Sekundärreaktionen	73
6.2.3 Energiebilanz	76
6.2.3.1 Reaktionsenergie	76
6.2.3.2 Adsorptionsenergie	77
6.2.3.3 Restliche Energien	79
6.2.4 Schlußfolgerung	82
7. Zusammenfassung	83
8. Anhang	85
9. Literaturverzeichnis	87

1. EINLEITUNG

Die Festigkeit von Glas wird nicht nur durch Oberflächenfehler und Inhomogenitäten beeinflusst, sondern auch durch das umgebende Medium. Bereits geringe Wasserkonzentrationen können die Festigkeit im Vergleich zu Vakuum um ca. 80 % erniedrigen. Da Glas im allgemeinen gegen chemische Angriffe resistent ist, würde man eine so ausgeprägte Spannungsrißkorrosion nicht erwarten.

Spannungsrißkorrosion an Glas ist in verschiedener Hinsicht von technischem Interesse.

1. Glas ist ein homogener, isotroper und spröder Werkstoff. Es wird daher bevorzugt als Modellwerkstoff für bruchmechanische Experimente verwendet. Vor Übertragung der gewonnenen Ergebnisse auf andere Werkstoffe, muß daher genau geprüft werden, ob etwa spannungskorrosive Medien einen Einfluß auf das beobachtete Festigkeitsverhalten hatten.

2. Zunächst harmlose Risse oder Fehler in Glasapparaturen, wie sie in chemischen Produktionsanlagen verwendet werden, können durch spannungsrißkorrosive Medien zu gefährlichen Rissen werden, die bei plötzlichen Druckschwankungen katastrophale Folgen haben können.

3. Verschleißvorgänge und Zerkleinerungstechniken wie Mahlen, Bohren, Schleifen, Polieren und Schneiden sind mit dem Bruchverhalten des Werkstoffs eng verknüpft und werden deshalb auch durch das umgebende Medium, wie z.B. Schleifflüssigkeiten, beeinflusst. Die Bruchvorgänge dieser Prozesse hängen jedoch zusätzlich von weiteren Parametern wie Bearbeitungsgeschwindigkeit, Material des Werkzeugs und Schneidform ab. Die Optimierung dieser Verfahren wird daher sinnvollerweise in praxisnahen Versuchsaggregaten durchgeführt.

Der Einfluß von Flüssigkeiten auf solche Prozesse wurde z.B. von v.Engelhardt 1942, Ramsauer 1951 (Schleifen), Westwood 1970 (Bohren) und Frisch 1967 (Mahlen) untersucht.

Um die Festigkeitserniedrigung durch Flüssigkeiten unabhängig von versuchsspezifischen Parametern untersuchen zu können, muß der Bruchvorgang unter eindeutigen, möglichst einfachen Bedingungen ablaufen.

Besonders geeignet ist hierfür die Beobachtung der kontrollierten Verlängerung eines Einzelrisses unter definierten Spannungsverhältnissen in verschiedenen Umgebungsmedien.

Für die Rißverlängerung ist der Spannungszustand an der Rißspitze ausschlaggebend. Wie man aus der Kerbspannungslehre und der Bruchmechanik weiß, wird der Spannungszustand an der Rißspitze durch den Spannungsintensitätsfaktor K beschrieben. Dieser Faktor charakterisiert anschaulich den Spannungsanstieg an der Rißspitze. (siehe Kapitel 2.6)

Eine bruchmechanisch verwandte Größe ist die Energiefreisetzungsrate (energy release rate) bzw. spezifische Bruchausbreitungsenergie oder Bruchenergie G . Zwischen K und G besteht nach Irwin (1958) für ebene Verformung folgende Beziehung:

$$G = K^2 / E \cdot (1 - \nu^2)$$

E : Elastizitätsmodul

ν : Querkontraktionszahl

G hat die Dimension Energie / Fläche.

Da in der vorliegenden Arbeit im Zusammenhang mit dem Einfluß der Flüssigkeiten Energiebetrachtungen eine Rolle spielen, wird hauptsächlich die Energiefreisetzungsrate G verwendet.

Zwischen der Energiefreisetzungsrate G und der Bruchgeschwindigkeit besteht ein Zusammenhang. Abbildung 1 zeigt diesen Zusammenhang im allgemeinen Fall und an drei speziellen

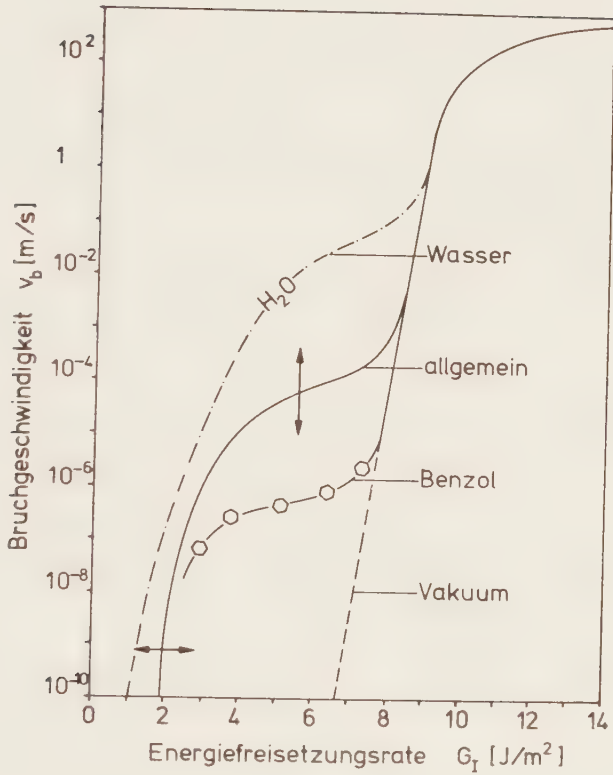


Abb. 1 Zusammenhang zwischen Energiefreisetzungsrate G_I und Bruchgeschwindigkeit v_b , dargestellt im allgemeinen Fall und an drei Beispielen.

Beispielen.

Für den speziellen Fall einer Versuchsdurchführung im Vakuum ergibt sich ein exponentieller Anstieg bis zur Bruchhöchstgeschwindigkeit in Glas bei ca. 10^2 m/s. (Kerkhof 1962), (Schönert, Umhauer, Klemm 1969)

Werden die Versuche jedoch unter dem Einfluß spannungskorrosiver Medien durchgeführt, z.B. Wasserdampfatosphäre oder wie in Abbildung 1 Benzol, so ergeben sich v_b - G_I -Kurven mit drei Bereichen. (Wiederhorn 1967)

Bereich 1 : Exponentieller Anstieg bei wesentlich kleinerer Energiefreisetzungsrates als im Vakuum. In diesem Teil der Kurve findet ein chemischer Angriff an der Rißspitze statt.

Bereich 2 : Plateauähnlicher Übergangsbereich; v_b steigt mit zunehmendem G nur geringfügig an. Die Rißerweiterung wird in diesem Bereich durch Transportvorgänge im Riß bestimmt.

Bereich 3 : Die Kurve mündet in die Vakuum-Kurve ein. Die Rißerweiterung ist offensichtlich vom umgebenden Medium unbeeinflusst.

Die Bereiche 1 und 2 werden als unterkritische oder auch athermische Bereiche bezeichnet. Der Begriff "Langsambruch" wird in der Literatur nicht einheitlich verwendet. Meist werden damit ebenfalls die Bereiche 1 und 2 bezeichnet, so auch in dieser Arbeit, unabhängig davon in welchem Geschwindigkeitsbereich sie liegen. Andere Autoren verstehen jedoch unter Langsambruch den Geschwindigkeitsbereich unterhalb 1 m/s. Diese Definition ist willkürlich, da sich diese Geschwindigkeit durch keine charakteristischen Merkmale auszeichnet.

Grundsätzlich können zwei Mechanismen für die Erniedrigung der Bruchenergie im unterkritischen Bereich verantwortlich

sein. Einerseits kann die Oberflächenenergie der frischen Bruchflächen durch Adsorption erniedrigt werden (Orowan 1944), und andererseits können die gespannten Bindungen an der Rißspitze durch chemischen Angriff gebrochen und die freien Valenzen durch neue chemische Bindungen abgesättigt werden. (**Spannungsrißkorrosion**)

Welche Reaktionen im einzelnen ablaufen, und insbesondere welche Flüssigkeitseigenschaften für den Transport im Riß verantwortlich sind, ist bislang nicht befriedigend geklärt worden. In Kapitel 4 sind die bisher durchgeführten Arbeiten in Bezug auf Langsambruchuntersuchungen in Flüssigkeiten zusammengefaßt und in einer Übersicht dargestellt.

Bei der experimentellen Durchführung kommen in der Literatur im wesentlichen drei Verfahren mit verschiedenen Probenformen und Belastungsarten zur Anwendung.

Doppel-Balken-Biegeversuch

Mit der DCB-Probe (double cantilever beam specimen) wurden von Wiederhorn (1967) die ersten Langsambruchexperimente in Abhängigkeit von der Luftfeuchtigkeit durchgeführt. Der hauptsächliche Nachteil der Methode ist, daß zur Rißführung Furchen in die Probe eingesägt werden müssen.

Doppel-Torsionsmethode

(double torsion configuration, Outwater & Garry 1967, Weidmann 1974) Vorteil dieser Methode ist, daß bei konstanter Torsion die Energiefreisetzungsrate unabhängig von der Rißlänge ist; Nachteil ist jedoch, daß die Rißfront als langgezogene Spitze durch die Probe reicht und damit nicht eindeutig zu bestimmen ist.

Zugversuch

In bruchmechanischer Hinsicht ist die übersichtlichste Probenbelastung der einachsige Spannungszustand im Zugversuch.

(Klemm 1969, Varner 1970, Richter 1974)

Bei dieser Methode bereitet jedoch die scherenspannungsfreie Einspannung der Glasproben Schwierigkeiten.

Bei Richter wird die Belastung über einen Elektromagneten aufgebracht. Die Last wird über den Fotostrom einer Fotozelle gesteuert, die das nicht reflektierte Licht in der Reißebene empfängt. Je nach Reißlänge empfängt die Zelle einen bestimmten Strom. Über die Fotozelle wird gleichzeitig die Reißgeschwindigkeit registriert, so daß über die Reißgeschwindigkeit eine automatische Lastregelung möglich ist.

Varner verwendete zur Zugbelastung der Glasprobe eine Zerreißeinrichtung, deren Querjochverschiebung durch Wärmeausdehnung der Tragsäulen bewirkt wird. Die Zerreißeinrichtung wird in Kapitel 2.1 ausführlich besprochen.

Eine dehnungsgeregelte Weiterentwicklung dieser Anlage für quantitative Messungen wurde auch in dieser Arbeit verwendet.

Aufgabe und Ziel der vorliegenden Arbeit bestand also neben der Weiterentwicklung einer Zerreißeinrichtung in einem Beitrag zur Klärung der Frage, welchen Einfluß Flüssigkeiten auf das Langsambruchverhalten von Silikatgläsern haben können. Ein besonderer Schwerpunkt der Arbeit liegt daher in der systematischen Auswahl beispielhafter Flüssigkeiten und in der Diskussion ihrer Wirkungsmöglichkeiten.

2. EXPERIMENTELLE ANORDNUNG UND VERSUCHSDURCHFÜHRUNG

2.1 Entwicklung der Zerreißapparatur

Ein Teil der gestellten Aufgabe bestand in der Weiterentwicklung einer Zerreißapparatur für einachsige Zugbelastung, wie sie von Varner und Fréchette (1970) für langsame Rißausbreitung konzipiert wurde.

In Abbildung 2 ist die von Varner verwendete Apparatur dargestellt. Längs- und Querträger sind durchbohrt und können mit erwärmten Wasser bzw. Kühlwasser durchspült werden. Die Längssäulen dehnen sich beim Erwärmen aus und bewirken eine Zugbelastung auf die eingeklebte Glasprobe. Gleichzeitige

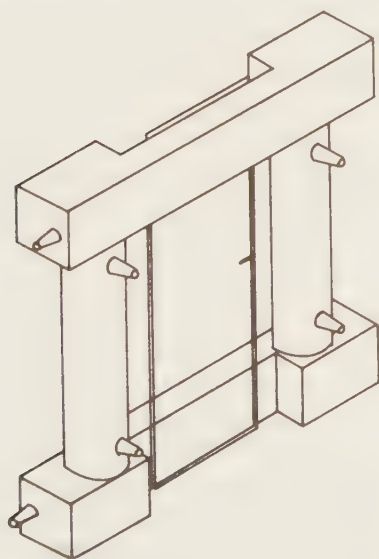


Abb. 2 Zerreißapparatur nach Varner
(1970)

Kühlung der Querträger soll eine Ausdehnung der Apparatur in Querrichtung vermeiden und damit die einachsige Belastung in der Probe gewährleisten.

Die Apparatur ist temperaturgeregelt, d.h. Kühl- und Heizkreislauf sind thermostatisiert und werden auf einer Solltemperatur gehalten. Man geht dabei von der Annahme aus, daß über den thermischen Ausdehnungskoeffizient des Metallrahmens die Probenbelastung mit der Temperatur in den Säulen eindeutig verknüpft ist, bzw., daß konstante Wassertemperatur in den Thermostaten gleichbedeutend ist mit konstanter Dehnung in der Glasprobe. Die tatsächliche Dehnung bzw. Probenbelastung wurde jedoch nicht gemessen, was auch nicht notwendig war, da fraktographische Untersuchungen in dieser Arbeit im Vordergrund standen.

Unter Voraussetzung dieser Annahme wurde von Quackenbush (1973) eine erste Verbesserung dieser Anlage vorgenommen, indem er die Dehnung der Säulen mit Dehnungsmeßstreifen bestimmte und mit der in den Säulen herrschenden Temperatur in Relation setzte. Dabei wurde vorausgesetzt, daß die Dehnung in den Längssäulen gleich der Probendehnung ist.

Die Aufgabe bestand also im wesentlichen in der Überprüfung obiger Annahmen und gegebenenfalls in der Entwicklung einer eindeutigen Meßeinrichtung für die Belastung bzw. Dehnung der Glasprobe in der Apparatur.

An einer Testapparatur wurde die Wirkungsweise der Anlage zunächst ohne Glasprobe untersucht. Aus Gründen der Stabilität ist der Metallrahmen aus einem Stück gefertigt (Messing Ms 72). Eine technische Darstellung dieses Rahmens zeigt Abbildung 3, die Abmessung beträgt 150 mm x 150 mm.

Die Kühlzonen sind in die Säulen hereingezogen, um eine Erwärmung der Querträger auch nach längeren Betriebszeiten möglichst zu vermeiden. Im Gegensatz zur Apparatur in Abbildung 2 wird das Kühlwasser jedoch symmetrisch geführt.

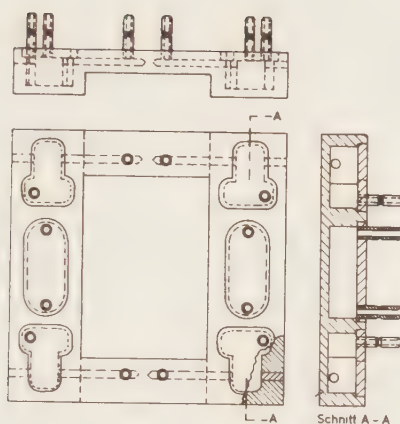


Abb. 3 Technische Darstellung der Testapparatur

An der Testapparatur wurde zweierlei untersucht:

1. Temperaturverteilung auf der Oberfläche des Metallrahmens bis zur Einstellung eines Temperaturgleichgewichts.
2. Gesamtdehnung der Apparatur in der Mitte und über den Säulen.

Die Temperaturmessung wurde mit Pt 100 Temperaturmeßfühlern durchgeführt, die Dehnungsmessungen mit induktiven Wegaufnehmern.

Dabei zeigte sich folgendes:

Die Temperaturverteilung an der Oberfläche und die Dauer bis zur Einstellung eines Gleichgewichts hängen von der Temperatur, der Temperaturdifferenz und der Durchflußmenge von Heiz- und Kühlwasser, sowie von der Raumtemperatur und der Luftfeuchtigkeit im Raum ab. Reproduzierbare Messungen sind wegen der vielen Einflußgrößen und der kleinen Meß-

werte nur unter großem Aufwand durchzuführen. Für praxisnahe Testläufe wurden die Thermostaten auf 20°C (Kühlung) und maximal 25°C (Heizung) eingestellt; bei einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten von $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ für Messing erhält man damit eine maximale Gesamtdehnung von ca. $8 \times 10^{-6} \text{ m}$.

Trotz der in die Säulen hereingezogene Kühlzone erwärmen sich die Querträger auf der den Säulen zugewandten Seite, d.h. in den Querträgern herrscht ein Temperaturgradient und damit auch ein Dehnungsgradient, der eine Durchbiegung der Träger bewirkt.

Bei den Dehnungsmessungen bestätigte sich dieses Verhalten. Abbildung 4 zeigt den prinzipiellen Verlauf der Dehnung in der Mitte der Apparatur.

In der Aufheizphase dehnt sich die Apparatur gleichmäßig aus. Beide Wegaufnehmer zeigen gleiche Dehnungswerte an. Zu Beginn der Übergangsphase sollte die maximale Dehnung erreicht

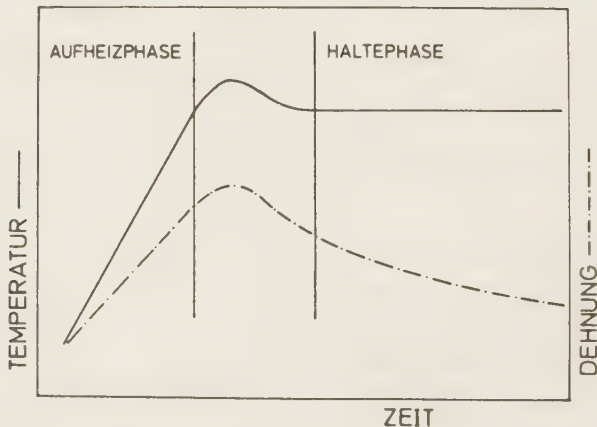


Abb. 4 Zusammenhang zwischen Temperatur und Dehnung in der Mitte der Testapparatur. Schematische Darstellung.

sein, ein regelungstechnisch bedingtes Überheizen bewirkt jedoch eine weitere Ausdehnung. Nach Einregelung auf die Solltemperatur (Haltephase) zeigt es sich, daß die Dehnung in der Mitte der Apparatur wieder abnimmt. Wie oben schon erwähnt, resultiert diese Abnahme aus der ungleichmäßigen Kühlung der Querträger.

Die an der Testapparatur gewonnenen Erkenntnisse konnten in die endgültige Zerreißapparatur eingebracht werden. Im einzelnen wurden folgende Verbesserungen vorgenommen:

1. Die Tragsäulen sind durchbohrt und zusätzlich mit einem Messingrohr ummantelt. Sie werden so vor Raumtemperaturschwankungen geschützt und gleichzeitig innen und außen gleichmäßig erwärmt.
2. Die Querjoche sind aus Vacodil 36 gefertigt, einem Spezialstahl mit 36 % Nickel. Er zeichnet sich durch eine extrem niedrige Wärmedehnung aus. ($\alpha = 0,16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) Eine Verbiegung der Joche wegen ungleichmäßiger Dehnung ist somit ausgeschlossen. Gleichzeitig erübrigt sich ein thermostatisierter Kühlkreislauf.
3. Die Glasproben werden in Einspannbacken eingeklebt, die über Kugelgelenke in die Apparatur eingeschraubt sind; ein schneller Probenwechsel ist somit möglich. (siehe Kapitel 2.4)
4. Da bei der praktischen Versuchsdurchführung kein eindeutiger Zusammenhang zwischen Thermostattemperatur und Probendehnung gefunden wurde, ist die neue Anlage dehnungsgeregelt und nicht temperaturgeregelt.
5. Die Dehnungsmessung erfolgt mit Dehnungsmeßstreifen (DMS) direkt auf der Glasprobe. Ein eventuelles Nachgeben der Klebeverbindung stört somit die Messung nicht.

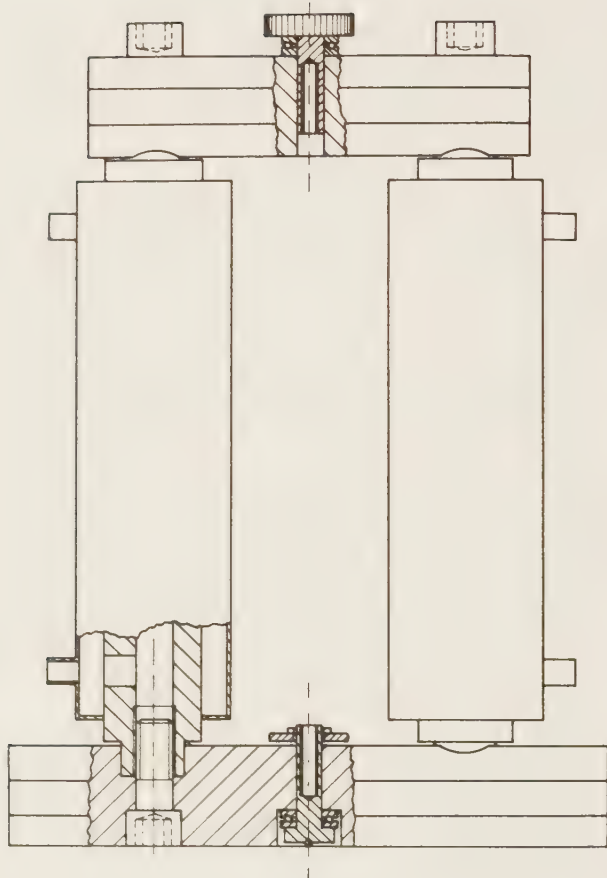


Abb. 5 Maßstabsgetreue Darstellung der Zerreißapparat.
Höhe: 365 mm, lichte Weite zwischen den Säulen: 70 mm
Material: Säulen Ms 72, Querjoch 8kt. Vacodil 36
(Vacuumschmelze GmbH Hanau)

Die technische Realisierung der Zerreißapparatur ist in Abbildung 5 dargestellt, die Wirkungsweise und Regelung der Anlage in Blockschaltbild in Abbildung 6 und im Dehnungs-Regelkreis in Abbildung 7.

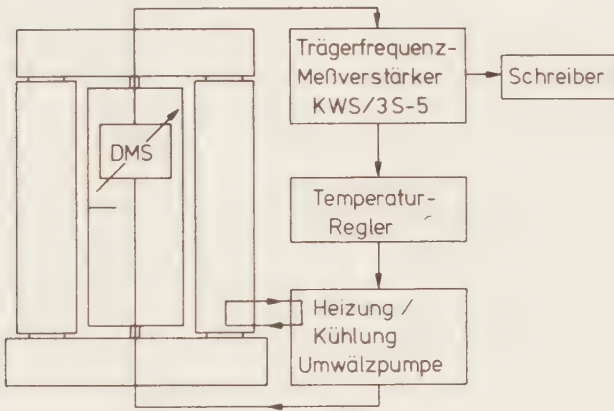


Abb. 6 Blockschaltbild der Meßeinrichtung

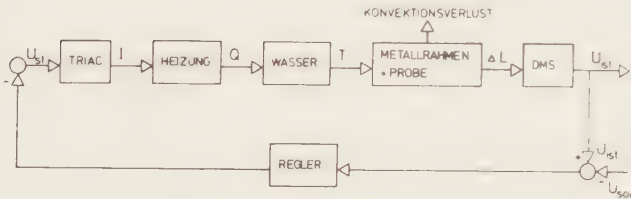


Abb.7 Dehnungs - Regelkreis (Erläuterung siehe Text)

Das Meßsignal des DMS, Ist-Spannung U_{ist} , wird in der Meßbrücke (5 kHz - Trägerfrequenz - Meßverstärker KWS/3 S-5, Hottinger Baldwin Meßtechnik, Darmstadt) verstärkt, auf einem Schreiber registriert und in einem Zwei-Punkt-Regler mit der Sollspannung U_{soll} verglichen. Je nachdem, ob die Sollspannung unter- oder überschritten wird, ändert sich die Stellspannung U_{st} und die Thermostatflüssigkeit wird erhitzt bzw. gekühlt. Die Thermostatflüssigkeit wird mit einer Umwälzpumpe durch die Tragsäulen gepumpt, wodurch sich eine Längenänderung der Säulen ergibt und damit eine Belastungsänderung in der Probe.

Als Störglieder kommen alle unkontrollierten Wärmeübergänge in Betracht, sie werden in Abbildung 7 pauschal mit Konvektionsverlust bezeichnet. Je nach Raumtemperatur können sie positiv oder negativ sein.

Durch diese Art der Regelung ist es möglich, bei entsprechender Variation der Sollspannung U_{soll} , jede gewünschte Probendehnung zu erreichen.

Naturgemäß ist ein Regelkreis mit Wärmeübergängen immer träge. Die langsamsten und damit geschwindigkeitsbestimmenden Glieder im Regelkreis sind deshalb die Erwärmung bzw. Kühlung der Thermostatflüssigkeit, Wärmetransport vom Thermostat zur Zerreißapparatur und Erwärmung der Apparatur. Je nach Heizstrom und Variation von U_{soll} kann unter realistischen Versuchsbedingungen mit einer Einstellzeit zwischen 30 und 60 Sekunden gerechnet werden. Die Dehnungsgeschwindigkeit kann beliebig eingestellt werden; charakteristische Werte bei der Versuchsdurchführung liegen zwischen 1×10^{-8} und $2,5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, das entspricht einer Querhauptgeschwindigkeit von ca. $2,5 \dots 5,5 \times 10^{-9} \text{ m/s}$. Höhere Dehnungsgeschwindigkeiten kann man durch Zuschalten einer Zusatzheizung und -kühlung erreichen.

Um die Störeinflüsse der Raumtemperatur möglichst gering zu halten, wurde die Thermostatflüssigkeit zwischen 20 und 22°C gehalten; die notwendige Grundspannung wurde mechanisch mit einer Rändelschraube aufgebracht.

2.2 Dehnungsmessung

Wie bereits erwähnt, wird die Dehnung der Glasproben mit Dehnungsmeßstreifen (DMS) bestimmt; die an der Probe wirkende Normalspannung errechnet sich dann nach dem Hook'schen Gesetz. Üblicherweise werden bei statischen Messungen mit DMS Dehnungen im Bereich $10^{-2} \dots 10^{-4}$ gemessen ($100 \dots 10\,000 \mu D$, $1 \mu D = 10^{-6} m/m$, $\mu D = \text{Mikro-Dehnung}$).

Gekerbte Proben haben wegen der Spannungskonzentration am Kerbgrund eine viel geringere Bruchspannung als ungekerbte. Entsprechend klein sind deshalb auch die Bruchdehnungen.

Ein Abschätzung der zu erwartenden Dehnung führt zu folgenden Werten:

Aus dem Hook'schen Gesetz ($\sigma = E \cdot \epsilon$) und der Beziehung für den Spannungsintensitätsfaktor ($K_I = \sigma \cdot \sqrt{\pi a} \cdot f(a/b)$) (siehe Kapitel 2.6) errechnet sich die zu erwartende Dehnung bei der ersten Rißerweiterung zu:

$$\epsilon = \frac{K_I}{E \cdot \sqrt{\pi a} \cdot f(a/b)}$$

Symbole und Schätzwerte:

a : Rißlänge, 15 mm

b : Probenbreite, 50 mm

ϵ : Dehnung

E : Elastizitätsmodul, 70 GN/m^2

K_I : Spannungsintensitätsfaktor, 0.3 MN/m^2

σ : Normalspannung

Nach Einsetzen der Schätzwerte erhält man eine Dehnung für die erste Rißerweiterung von 6.7×10^{-6} , die gesamte Probendehnung bei einer Probenlänge von 15 cm beträgt demnach $1 \times 10^{-6} m$, die Gesamtdehnung des DMS bei einer aktiven Meßgitterlänge von 3 mm $2 \times 10^{-9} m$, d.h. 1 % Fehler bei der Dehnungsmessung entspricht einer Unsicherheit von 2 Ångström am Meßwertaufnehmer.

Um die kleinen Dehnungen meßtechnisch noch erfassen zu können, wurde mit einer sogenannten Vollbrückenschaltung gearbeitet, d.h. vier DMS werden auf das Meßobjekt geklebt, je zwei in Zugrichtung und zwei senkrecht dazu in Querrichtung. (Es wurden Rosetten-DMS der Fa. Hottinger Baldwin Meßtechnik, Darmstadt mit der Typenbezeichnung 3/350 XY 11 verwendet) Die in Querrichtung geklebten Streifen bewirken einerseits bei entsprechender Schaltung (Abbildung 8) die notwendige Temperaturkompensation, und andererseits wird gleichzeitig die Querkontraktion der Probe mit erfaßt. Dadurch wird das Meßsignal um den Faktor 2.434 erhöht. (Fricke 1967) Die Beziehung zwischen angezeigter und wahrer Dehnung lautet:

$$\epsilon = \frac{\epsilon_{\text{anzeige}}}{2(1+\nu)} \quad \nu : \text{Querkontraktionszahl}$$

Eine Temperaturkompensation ist bei empfindlichen Messungen deshalb immer notwendig weil der ohmsche Widerstand der DMS mit einem Temperaturkoeffizienten behaftet ist. Trotz Voll-

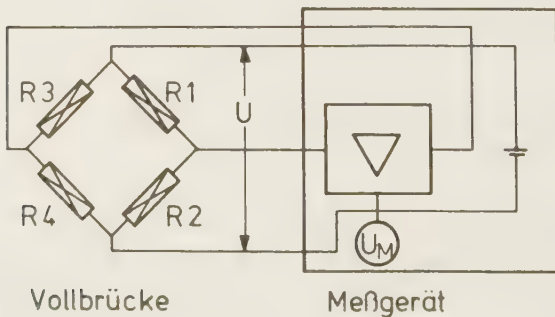


Abb. 8 Vollbrückenschaltung mit 4 aktiven DMS.

U : Brückenspeisespannung (4 Volt)

U_M : Meßspannung

brückenschaltung bleibt das Meßsignal für statische Messungen immer noch an der unteren Grenze. Um befriedigende Ergebnisse zu erzielen, müssen folgende Punkte unbedingt beachtet werden.

1. Keine Steck-, nur Lötverbindungen
2. Netzspannungsstabilisator verwenden
3. Erdschleifen vermeiden
4. Ausschließlich abgeschirmte Kabel verwenden
5. Lötverbindungen vor Luftfeuchtigkeit mit Lack schützen
6. Alle Kabel fixieren

Da eine gewisse Nullpunktsdrift immer zu befürchten ist, sind Messungen über einige Tage, wie sie für Rißausbreitungsgeschwindigkeiten zwischen 10^{-11} und 10^{-8} m/s notwendig sind, ungünstig.

2.3 Messung der Rißgeschwindigkeit

Im Geschwindigkeitsbereich zwischen 10^{-7} und 10^{-4} m/s kann die Rißspitze mit einem Mikroskop geringer Vergrößerung verfolgt werden. In der vorliegenden Arbeit wurde ein Registrierungsverfahren verwendet, wie es z.B. auch bei Varner (1970) beschrieben ist. Abbildung 9 zeigt das Meßprinzip.

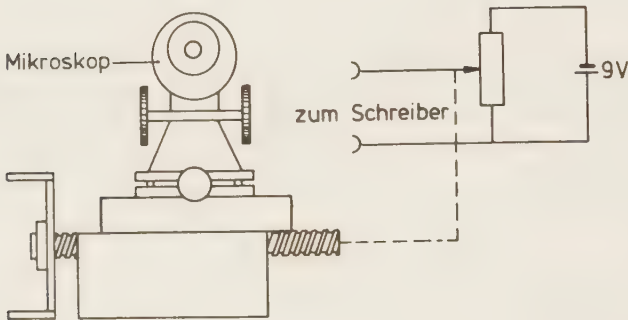


Abb. 9 Meßeinrichtung zur Registrierung der Rißgeschwindigkeit

Das Mikroskop (Vergr. 36x) ist auf einen beweglichen Schlitten montiert und kann mit einer Handkurbel dem sich ausbreitenden Riß nachgeführt werden. Die Rißspitze wird dabei immer im Zentrum des Fadenkreuzes gehalten. An der Spindel des Schlittens ist ein Potentiometer ohne Anschlag angeflanscht, das die Drehbewegung auf einen Schreiber überträgt. Eine Umdrehung entspricht 2,5 mm Rißlänge und 25 cm Schreiberpapierbreite. Der Papiervorschub kann während der Messung mit einem externen Schalter umgeschaltet werden.

Die Differenzierung der registrierten Meßkurve erfolgte graphisch punktweise durch Tangentenanlegen.

Der Riß wird unter 33 Grad beleuchtet und in Reflexion beobachtet. Um die Probe nicht einseitig zu erwärmen, was die Dehnungsmessung verfälschen würde, muß mit einem Wärmefilter gearbeitet werden.

2.4 Probenvorbereitung

Die Vorbereitung der Glasproben bis zum Einbau in die Zerreißapparatur ist verhältnismäßig aufwendig. Im einzelnen müssen folgende Arbeiten durchgeführt werden:

1. Anbringen eines scharfen Anrisses senkrecht zur Zugrichtung
2. Ankleben und Verdrahten der Dehnungsmeßstreifen
3. Ankleben und Abdichten der Flüssigkeitsbehälter
4. Einmontieren in die Einspannbacken

Abbildung 10 zeigt die Probe vor dem Einbau.

Anrisse können in Glasplatten durch thermisch induzierte Spannungen erzeugt werden; entweder durch Abschrecken oder durch lokales Erhitzen. Besonders bewährt hat sich eine von Quackenbush beschriebene Methode. Mehrere Glasplatten werden in der Mitte der Kanten geritzt, im Stapel auf ca. 250 °C erhitzt und gemeinsam an der geritzten Stelle abgeschreckt. Bei gegebener Probengeometrie erhält man so Anrisse von ca. 15 mm Länge, was einer Kerbtiefe von ca. 30 % entspricht. Die gekerbten Proben sind besonders auf Biegespannungen empfindlich. Die folgenden Präparations-schritte können deshalb nur mit entsprechenden Hilfsmitteln durchgeführt werden.

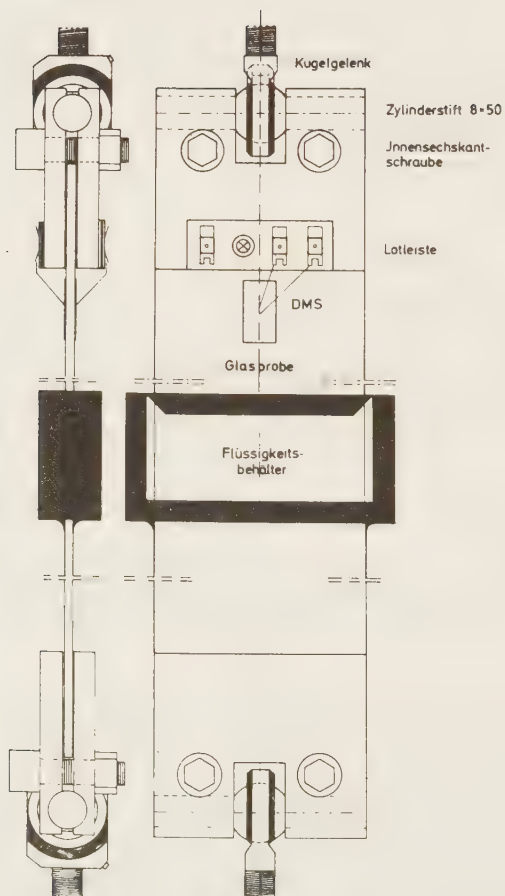


Abb. 10 Probe vor dem Einbau in die Zerreißapparatur

Da die zu messenden Dehnungswerte außergewöhnlich klein sind, muß die Klebung der DMS besonders sorgfältig durchgeführt werden. Mit üblichen Klebstoffen, die bei Raumtemperatur aushärten, waren nur unzureichende Ergebnisse zu erzielen. Die Klebung mußte deshalb mit einem Zweikomponenten-Kleber (EP 250 HBM Darmstadt) unter erhöhtem Druck ($10 \dots 15 \text{ kp/cm}^2$) und je nach Aushärtzeit erhöhter Temperatur (z.B. $180^\circ \text{C}/2\text{h}$) durchgeführt werden. Um den Anriß bei dem hohen Druck nicht belasten zu müssen, wurde die Klebung in einer Hilfseinrichtung durchgeführt. Die Funktionsweise der Einrichtung ist in Abbildung 11 dargestellt.

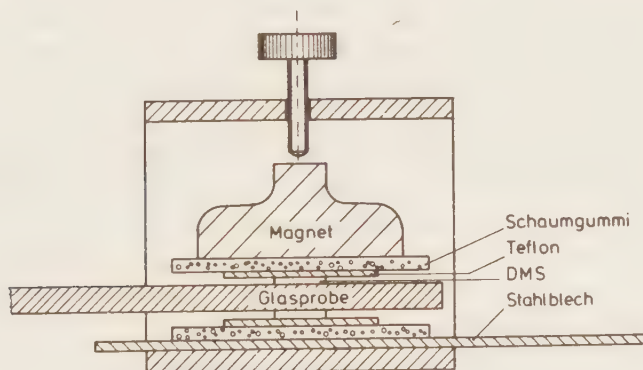


Abb. 11 Hilfseinrichtung zum Aufkleben der Dehnungsmessstreifen unter hohem Druck

Für das Aufkleben der DMS, sowie für das spätere Einkleben der Glasprobe in die Einspannbacken, müssen die Flächen mit einem Sandstrahlgebläse aufgeraut und anschließend im Ultraschallbad gereinigt werden. Für die abschließende Reinigung kommen nur hochreine Substanzen in Frage. (Tetrachlorkohlenstoff, Aceton oder Äthanol)

Die Flüssigkeitsbehälter bestehen aus einem Aluminiumrahmen mit zwei Glasfenstern. Sie werden mit Siliconkautschuk an der Glasprobe befestigt und abgedichtet. Um den Einfluß der Luftfeuchtigkeit auszuschließen, und wegen der Giftigkeit einiger Substanzen sind die Behälter allseitig dicht verschlossen.

Die Einspannung der Glasproben erfolgte nach einem leicht modifizierten Verfahren, das von Richter (1974) für spröde Zugproben entwickelt wurde. Die Probe wird hierbei zwischen zwei parallele Metallbacken eingeschraubt. Die Krafteinleitung erfolgt über ein Kugelgelenk auf einen Abstandshalter und somit gleichmäßig über die ganze Probenbreite. Damit wird eine biegespannungsfreie mittige Zugbelastung gewährleistet.

Da die Einspannung in einer steifen Zerreißmaschine im Gegensatz zur weichen Maschine zur Aufrechterhaltung der

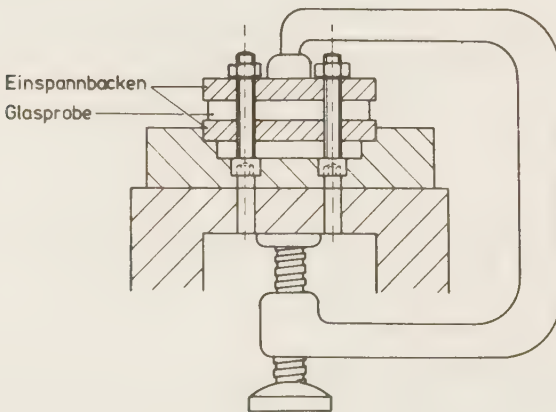


Abb. 12 Hilfseinrichtung zur Montage der Einspannbacken

Spannung absolut fest sein muß, wurden die Proben zusätzlich in die Backen eingeklebt. (Epoxy-Kleber 1-2-3, epoxy products europe, Fürth/Odw.) Die für die Montage entwickelte Hilfseinrichtung ist im Schnitt in Abbildung 12 zu sehen.

Zugversuche an ungekerbten Proben in einer Zwick Zerreißmaschine zeigten, daß die Glasproben ohne merkliches Nachgeben der Einspannbacken bei ca. 200 ... 300 kp brachen.

2.5 Probenmaterial

Das Probenmaterial war handelsübliches Fensterglas. (Ziehglas nach dem Fourcault-Verfahren der Firma Flachglas AG Delog - Detag, Weiden) Die Glasscheiben wurden direkt an der Maschine abgenommen und verpackt. Die verwendete Probenabmessung war $200 \times 50 \times 2,86 \text{ mm}^3$.

Die unten angegebene chemische Zusammensetzung beruht auf Angaben des Herstellers; die elastischen Eigenschaften wurden mit dem Elastomat 1.024 (Institut Dr Förster, Reutlingen) von Herrn Dipl.-Phys. Kleinlein am Institut für Werkstoffwissenschaften I bestimmt; die restlichen Eigenschaften wurden selbst gemessen.

Chemische Zusammensetzung in Gewichtsprozent:

72.60 SiO_2 , 1.19 Al_2O_3 , 0.11 Fe_2O_3 , 0.10 TiO_2 , 5.80 CaO , 4.14 MgO , 15.32 Na_2O , 0.19 K_2O , 0.30 SO_3

Physikalische Eigenschaften:

Dichte 2.456 g/cm^3 , Brechungsindex n_D 1.5171, thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha_{20-380}^{\circ\text{C}}$ $8.99 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, Transformationstemperatur T_g $540^{\circ\text{C}}$, Elastizitätsmodul 69.92 GN/m^2 , Schermodul 28.66 GN/m^2 , Querkontraktionszahl 0.217

2.6 Berechnung der Energiefreisetzungsrate

Für ebene, endliche Platten mit Seitenriß berechnet sich der Spannungsintensitätsfaktor K_I folgendermaßen:
(siehe z.B. Hahn, Bruchmechanik, Teubner Taschenbücher Mechanik Band 30, Stuttgart 1976)

$$K_I = \sigma \sqrt{\pi \cdot a} \cdot f(a/b)$$

- K_I : Spannungsintensitätsfaktor für Mode-I-Belastung, d.h.
einachsige, reine Zugbelastung
 σ : angelegte Normalspannung
 a : Rißlänge
 b : Probenbreite

Die Korrekturfunktion $f(a/b)$ beträgt nach Gross, Srawley und Brown (1964)

$$f(a/b) = 1,99 - 0,41 \cdot (a/b) + 18,70 \cdot (a/b)^2 - 38,48 \cdot (a/b)^3 + 53,58 \cdot (a/b)^4$$

Die Korrekturfunktion ist gültig für Proben mit einem Längen : Breiten Verhältnis von mindestens 3:1 und bis zu einem $a : b$ Verhältnis von ca. 0,5.

Gemessen wurde in der vorliegenden Arbeit die Dehnung, daraus errechnet sich die Normalspannung mit Hilfe des Hook'schen Gesetzes $\sigma = E \cdot \epsilon$

Aus dem Spannungsintensitätsfaktor K_I berechnet sich dann die Energiefreisetzungsrate G_I zu:

$$G_I = K_I^2 / E \cdot (1 - \nu^2)$$

- E : Elastizitätsmodul
 ν : Querkontraktionszahl

3. TESTMESSUNGEN

Um die Leistungsfähigkeit der apparativen Einrichtung richtig beurteilen zu können, wurden vor Beginn der eigentlichen Messungen einige Testmessungen durchgeführt.

3.1 Einachsiger Spannungszustand

Ein Riß breitet sich immer senkrecht zur Hauptspannungsrichtung aus. Man kann daher aus dem Rißverlauf leicht nachprüfen, ob in der Probe zusätzliche Spannungen vorhanden sind. Da die Abweichung des Risses stets weniger als 2° betrug, kann daraus geschlossen werden, daß bei der verwendeten Einspannung ein einachsiger Spannungszustand immer gewährleistet ist.

3.2 Statischer Elastizitätsmodul

Eine einfache Möglichkeit Reproduzierbarkeit und Empfindlichkeit der Dehnungsmessungen mit der DMS-Vollbrückenschaltung zu untersuchen, ist die Bestimmung des statischen Elastizitätsmoduls aus der Steigung der Hook'schen Gerade. (Spannungs-Dehnungs-Kurve)

Zur Messung des statischen E-Moduls wurden drei Proben ohne Anriß in den Einspannbacken, mit denen sie auch in die Zerreißapparatur eingeschraubt wurden, in einem Gestell befestigt und mit Gewichten von 10, 20 und 30 kp belastet. Diese Belastung entspricht ungefähr den zu erwartenden Untersuchungsbedingungen.

Die ermittelte Spannungs-Dehnungs-Kurve ist in Abbildung 13 dargestellt. Die Meßpunkte sind Mittelwerte aus 10 Messungen einer Probe, die Fehlerbalken schließen die Minimal- und Maximalwerte ein. Aus der Gerade errechnet sich ein E-Modul von $65,78 \pm 1.6 \text{ GN/m}^2$.

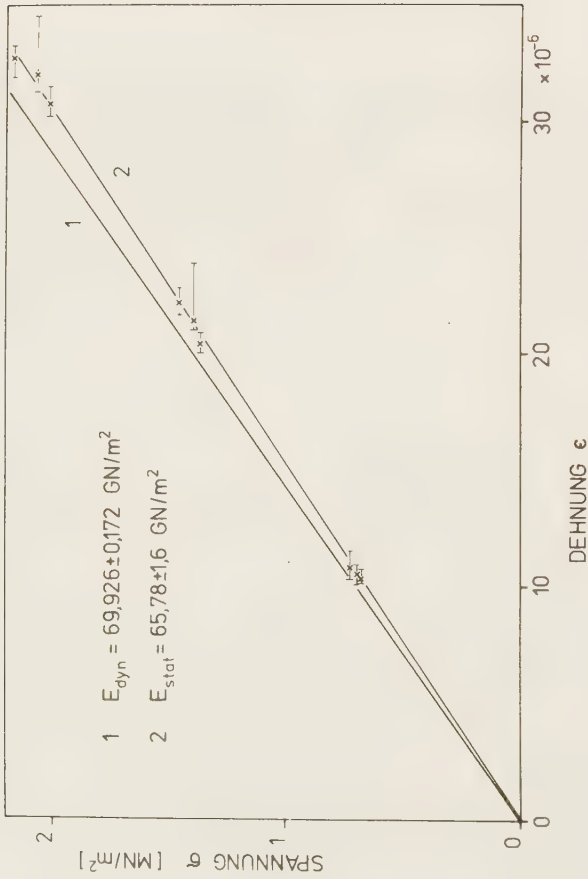


Abb. 13 Spannungs-Dehnungs-Diagramm, Vergleich des statisch und dynamisch gemessenen Elastizitätsmoduls

Für Vergleich ist in Abbildung 13 die Gerade mit eingezeichnet, die sich für den dynamischen Elastizitätsmodul ergibt. Die Abweichung von nur 6 % ist für derartige Messungen als durchaus befriedigend zu bezeichnen.

Bei plastischen Materialien wird das Ende der Hook'schen Gerade mit der 0,2 % - Dehngrenze angegeben. Die Auftragung der Dehnung in Abbildung 13 in $\mu D (10^{-6})$ macht deutlich, daß die bei den Messungen auftretenden Dehnungen ungewöhnlich klein sind.

Nach Winkelmann und Schott (1894) kann der E-Modul aus der chemischen Zusammensetzung mit empirischen Faktoren berechnet werden. Nach Einsetzen der entsprechenden Werte erhält man einen E-Modul von $66,84 \text{ GE/m}^2$. Auch dieser Wert stimmt mit den gemessenen Werten außerordentlich gut überein.

Es muß an dieser Stelle erwähnt werden, daß der statische E-Modul immer etwas niedriger ist als der dynamische. Aus der Thermodynamik der adiabatischen und isothermen Deformation besteht zwischen beiden Moduln folgende Beziehung:

$$E_{\text{dyn.}} = E_{\text{stat.}} + E_{\text{stat.}}^2 \cdot \frac{T \alpha^2}{9 \cdot c_p}$$

Der dynamische E-Modul entspricht dabei dem adiabatischen, der statische dem isothermen E-Modul.

T : absolute Temperatur

α : linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient

c_p : auf eine Volumeneinheit bezogene spezifische Wärme bei konstantem Druck (spez. Wärme x Dichte)

(Ableitung der Beziehung in: Landau L.D., Lifschitz E.M. Lehrbuch der theoretischen Physik VII, 2. Auflage S.19, Akademie Verlag Berlin)

Die Erhöhung des E-Moduls infolge adiabatischer Deformation

entspricht dem zweiten Term auf der rechten Seite obiger Gleichung.

Beim Einsetzen folgender Werte:

$$E_{\text{stat}} = 65,78 \text{ GNM}^{-2}, T = 295 \text{ K}, \alpha = 9 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}, c_p = 2,25 \cdot 10^6 \text{ JK}^{-1} \text{m}^{-3}$$

erhält man : $E_{\text{dyn}} - E_{\text{stat}} = 12,47 \text{ MN}^{-2}$. Dieser Wert entspricht $1,8 \cdot 10^{-2} \%$ des statischen E-Moduls. Im Rahmen der Meßgenauigkeit spielt dieser Betrag also keine Rolle.

3.3 Vergleich mit Literaturarbeiten

Da in der Literatur der Einfluß von Wasser auf das unterkritische Reißwachstum bislang am häufigsten untersucht wurde, eignet sich diese Messung besonders gut zu Vergleichsmessungen.

In Abbildung 14 sind die aus der Literatur bekannten $v_b - G_I$ -Kurven für Wasser zusammengestellt. Die einzelnen Ergebnisse wurden einheitlich auf Energiefreisetzungsraten umgerechnet unter Verwendung des in dieser Arbeit gemessenen dynamischen E-Moduls.

Die nach verschiedenen Methoden gemessenen Kurven liegen alle in einem außerordentlich engen Bereich. Das ist umso erstaunlicher, da Probenform, Belastungsart und Glaszusammensetzung zumindest z.T. unterschiedlich sind. Ein direkter Vergleich ist deshalb nicht ganz unproblematisch. Obwohl die Glaszusammensetzung nur z.T. angegeben wird, sollte der Unterschied relativ gering sein, da es sich ausschließlich um handelsübliche Kalk-Natron-Gläser handelt.

Unterschiede in der Probendicke machen sich in der Höhe des Plateaus bemerkbar. Mit zunehmender Probendicke verschiebt sich das Plateau nach unten, da mit zunehmender Geschwindigkeit das Eindringen der Flüssigkeit vom Probenrand zur Mitte erschwert wird. Bei Wasser liegt jedoch das Plateau so hoch,

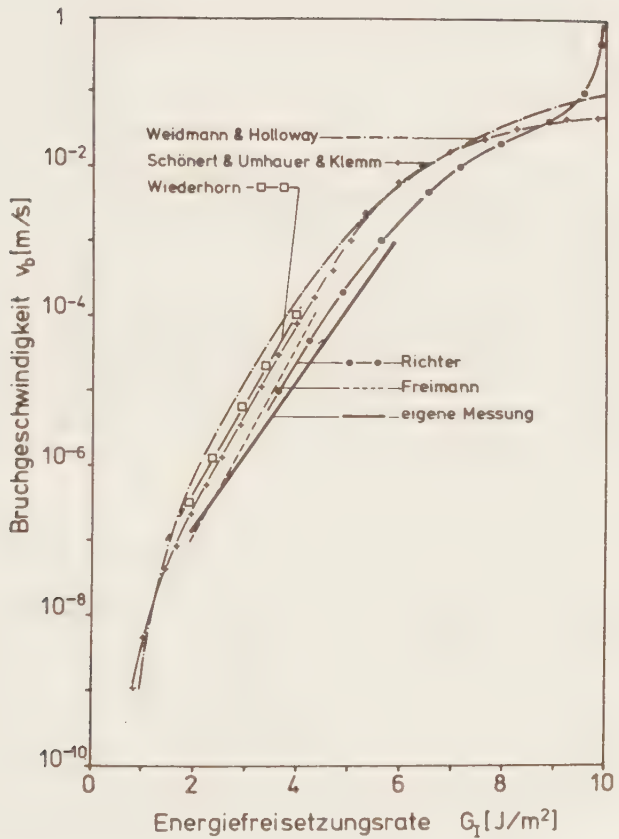


Abb. 14 Vergleich der unter dem Einfluß von Wasser gemessenen v_b - G_I -Kurven. Weidmann & Holloway (1974), Schönert, Umhauer, Klemm (1969), Wiederhorn (1967), Richter (1974), Freimann (1974)

daß für einen Vergleich die Probendicke keine Rolle spielt. Das ganze Plateau mit Übergang in Bereich 3 wurde bislang nur von Richter (1974) mit der Ultraschallmethode exakt ausgemessen.

Die vorliegende Arbeit läßt sich am ehesten in Bezug auf die Probenbelastung mit der von Richter vergleichen.

Im Rahmen der Meßgenauigkeit stimmen die beiden Kurven im zu vergleichenden Geschwindigkeitsbereich auch gut überein.

Am Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 14 sieht man u.a. den großen Vorteil, der in den bruchmechanischen Kenngrößen K_I bzw. G_I liegt. Trotz unterschiedlicher Probengeometrien und Belastungsarten erhält man vergleichbare Ergebnisse.

3.4 Einfluß des adsorbierten Wassers

Unter normalen Bedingungen ist jede Glasoberfläche zumindest mit einer monomolekularen Wasserschicht bedeckt. Es wäre nun denkbar, daß dieses Wasser durch Oberflächendiffusion an die Rißspitze gelangt und dort die aufbrechenden Bindungen absättigt. Um diesen eventuellen Störeffekt zu untersuchen, wurden einige Glasproben in Siliconöl zerbrochen. Wie aus Festigkeitsuntersuchungen an Al_2O_3 bekannt ist (Pabst 1972), verhalten sich spröde Werkstoffe in Siliconöl wie im Hochvakuum.

Dieses Verhalten hat sich auch bei Glas bestätigt. Trotz langsamster Dehnungsgeschwindigkeiten war bis zum G_{IC} -Wert keine unterkritische Rißerweiterung zu beobachten.

Daraus ergibt sich, daß das adsorbierte Wasser an der Oberfläche entweder zu wenig ist oder nicht beweglich genug ist, um die Bruchenergie unter den kritischen Wert zu erniedrigen. Störungen sind deshalb nicht zu erwarten.

4. AUSWAHLKRITERIEN FÜR FLÜSSIGKEITEN ALS UM- GEBENDES MEDIUM

4.1 Literaturarbeiten

Der Einfluß von Flüssigkeiten auf das Langsambruchverhalten von Silicatgläsern ist bislang wenig untersucht worden. Insbesondere systematische Arbeiten in Bezug auf gezielte Variation physikalischer oder chemischer Flüssigkeitseigenschaften sind in der Literatur kaum bekannt.

Untenstehende Übersicht zeigt die bislang veröffentlichten Untersuchungen. Die Veröffentlichungen erschienen alle in den Jahren 1973 bis 75, d.h. in der Zeit als auch die

Bisher untersuchte Umgebungsflüssigkeiten außer Wasser

Flüssigkeiten	Autor	Belastungsart
Dekan	Quackenbush 1973	Zugversuch
n-Alkane n=6...16	Freimann 1975	DCB
n-Alkohole n=6,7,8, 10.	Freimann 1974	DCB
Butanol	Evans, Wiederhorn (wird veröffentl.)	DCB
flüssiger Stickstoff	Weidmann 1974	DTM
Paraffin	Weidmann 1974	DTM
DMSO	Weidmann 1974	DTM
wässr. $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lsg.	Wiederhorn, Johnson (1975)	DCB
Säuren, Basen	Wiederhorn, Johnson (1973)	DCB

DCB: Doppelbalken-Biegeversuch
DTM: Doppeltorsionsmethode

vorliegende Arbeit entstand. Die wichtigsten Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Abbildung 15 zusammengefaßt. In der Literatur verwendete Spannungsintensitätsfaktoren wurden einheitlich auf Energiefreisetzungsraten umgerechnet. (E-Modul: $69,92 \text{ GNm}^{-2}$, Querkontraktionszahl 0,217)

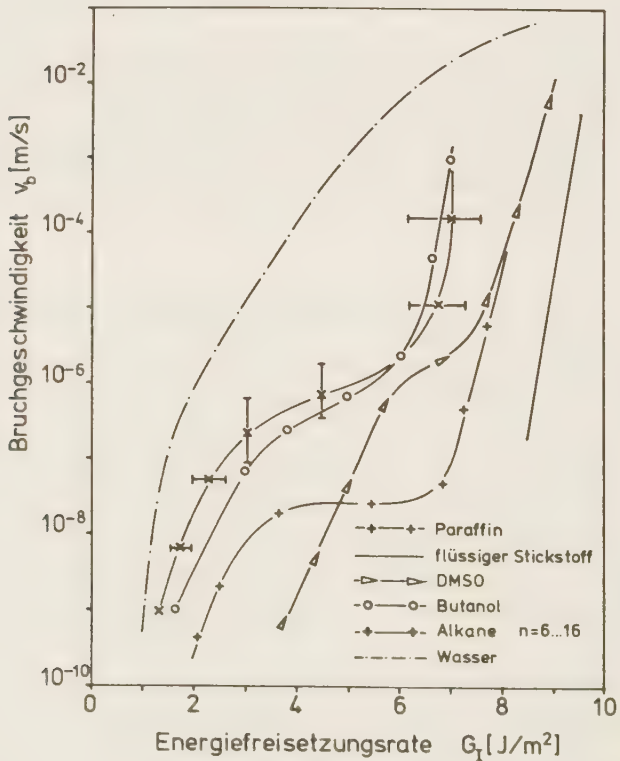


Abb. 15 Abhängigkeit der Bruchgeschwindigkeit v_0 von der Energiefreisetzungsrate G_I bei Einfluß verschiedener Flüssigkeiten (Autoren: siehe Übersicht vorige Seite)

Die unterschiedliche Lage der Kurven im Bereich 3, dem vom Medium unbeeinflussten Teil, kann verschiedene Gründe haben. Wie bereits beim Vergleich der in Wasser zerbrochenen Proben erwähnt wurde, können die Probendicke, Abweichungen in der chemischen Zusammensetzung und unterschiedliche Versuchsdurchführung die Lage der Kurven im Diagramm verändern. Besonders die langgezogene Rißspitze, die sich bei der Doppeltorsionsmethode ergibt, kann bei der Auswertung der Messungen Schwierigkeiten bereiten und eine Verzerrung der Kurve bewirken.

Aus den dargestellten Literaturarbeiten sieht man folgendes:

1. Wasser beeinflusst die Rißausbreitungsgeschwindigkeit am stärksten. Als untere Grenze für die Energiefreisetzungsrate kann ca. 1 Jm^{-2} angegeben werden; das Plateau liegt bei ca. 10^{-2} m/s .
2. In flüssigem Stickstoff bricht Glas wie im Vakuum, d.h. es wird kein unterkritisches Rißwachstum beobachtet.
3. Die Plateaus der übrigen Flüssigkeiten liegen in einem verhältnismäßig engen Geschwindigkeitsbereich, zwischen 10^{-8} m/s für getrocknetes Paraffin und 10^{-6} m/s für Dimethylsulfoxid (DMSO).

Die K_{IC} -Werte der n-Alkane liegen in dem durch Fehlerbalken gekennzeichneten Bereich. Es zeigt sich kein signifikanter Einfluß der Kettenlänge.

Die Messungen in wässrigen $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$ -Lösungen von Wiedermann und Johnson (1975) wurden durchgeführt, um den Einfluß des Zeta-Potentials zu untersuchen. Bei Bohrversuchen und Härte-tests konnte Westwood (1972) zeigen, daß maximale Härtewerte bei einem Zeta-Potential gleich Null auftreten.

Ein vergleichbarer Effekt wurde jedoch beim Einfluß auf das Langsambruchverhalten nicht gefunden. Parallelmessungen in

Wasser deckten sich mit Messungen in $\text{Th}(\text{NO}_3)_4^-$, NaCl -, CaCl_2 - und LaCl_3 -Lösungen.

Bei den in der Tabelle aufgeführten Messungen in n-Alkoholen (Freimann 1974) wurde u.a. die relative Feuchtigkeit in den einzelnen Alkoholen variiert. Der genaue Wassergehalt in organischen Flüssigkeiten ist besonders bei geringen Konzentrationen sehr schwierig zu ermitteln. Freimann verwendete zur Wasserbestimmung ein Gerät, das jedoch für diesen Zweck nicht geeignet ist. (Richter, persönliche Mitteilung) Die erzielten Ergebnisse sind daher nur bedingt aussagekräftig.

Die bislang untersuchten Flüssigkeiten zeigen in Bezug auf Eigenschaften keine Systematik. Um entscheiden zu können, ob das Langsambruchverhalten durch spezifische Stoffeigenschaften beeinflusst wird, war es notwendig, geeignete Auswahlkriterien für Flüssigkeiten zu finden.

4.2 Auswahlkriterien

Bei der Ableitung des Griffith'schen Bruchkriteriums (Griffith 1920)

$$\sigma = \sqrt{\frac{2 \cdot \gamma \cdot E'}{\pi \cdot c}} \quad \begin{array}{l} : \text{Oberflächenenergie} \\ : \text{kritische Rißlänge} \end{array}$$

geht man davon aus, daß die freiwerdende elastische Energie bei der kontrollierten Rißerweiterung für die Bildung neuer Bruchflächen verbraucht wird. Durch den Einfluß der Flüssigkeiten, z.B. durch Adsorption oder Chemisorption, kann die Oberflächenenergie der neugebildeten Bruchflächen erniedrigt werden und damit auch die Bruchspannung.

Im Sinne der Spannungsrißkorrosion kann der Bruchfortschritt jedoch auch durch einen chemischen Angriff an der Rißspitze

erleichtert werden. Da die chemischen Bindungen im Netzwerk wegen der außen angelegten Spannung geschwächt sind, können chemische Reaktionen ablaufen, die im nicht spannungsaktivierten Zustand nicht möglich sind. Der Chemismus solcher Reaktionen ist noch wenig bekannt und experimentell schwer zugänglich, da der Reaktionsumsatz an der Rißspitze unterhalb jeder Nachweisgrenze liegt.

Für Wasser kommen beide Reaktionsmöglichkeiten in Frage; d.h. einerseits können die beim Bruch gebildeten freien Valenzen durch dissoziative Chemisorption chemisch abgesättigt werden, und andererseits können in einer Sekundärreaktion weitere Wassermoleküle durch Adsorption die Oberflächenenergie erniedrigen. Bei den physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasser sind besonders die folgenden auffällig:

Die Dielektrizitätskonstante ist mit 80 besonders hoch; das Dipolmoment beträgt 1,8 D (Debeye). Wasser ist außerdem besonders beweglich, hat ein kleines Molekül und ist zu 10^{-7} Mol dissoziiert in H^+ und OH^- .

Es ist daher anzunehmen, daß diese Eigenschaften das unterkritische Rißwachstum beeinflussen.

Um entscheiden zu können, inwiefern Dipolmoment und Dielektrizitätskonstante (DK-Zahl) das Langsambruchverhalten beeinflussen, wurden die Flüssigkeiten in erster Linie nach einer großen Variation in diesen Eigenschaften ausgewählt. Für eine optimale Auswahl waren jedoch noch weitere Kriterien notwendig. Sie sind in folgender Liste zusammengefaßt:

1. Große Variation im Dipolmoment
2. Große Variation in der DK-Zahl
3. Die Flüssigkeiten sollen in Bezug auf Molekülgröße und -form vergleichbar sein, d.h. die sterische Behinderung an der Rißspitze soll ähnlich sein.
4. Die Substanzen sollen bei Raumtemperatur Flüssigkeiten sein

5. Alle notwendigen Daten sollen tabelliert vorliegen.
6. Die Flüssigkeiten sollen möglichst trocken und nicht **hygroskopisch sein**.
7. Die Flüssigkeiten sollen in Bezug auf Giftigkeit und **Explosivität handhabbar sein**.
8. Die Zähigkeit der Flüssigkeiten soll sich möglichst wenig unterscheiden.
9. Die Substanzen sollen im Handel möglichst rein erhältlich sein.

Durch die zusätzlichen Anforderungen scheiden viele Flüssigkeiten mit interessanten Eigenschaften aus. So wäre z. B. Cyanwasserstoff wegen seiner DK-Zahl von 144 bei 4°C, seinem Dipolmoment von 2,93 D und seiner Molekülgröße besonders interessant. Seine gefährliche Giftigkeit und sein Siedepunkt von -14 °C erfordern jedoch aufwendige Sicherheitsmaßnahmen und ein leistungsfähiges Kühlsystem.

Aus den vielen Möglichkeiten wurden nach obigen Kriterien folgende Flüssigkeiten ausgewählt:

Flüssigkeiten		DK-Zahl	Dipolmoment
Benzol	C_6H_6	2,24	0
Toluol	$C_6H_5-CH_3$	2,40	0,34
Brombenzol	C_6H_5-Br	5,4	1,53
Anilin	$C_6H_5-NH_2$	7,0	1,51
Nitrobenzol	$C_6H_5-NO_2$	35,7	4,01
Benzonitril	C_6H_5-CN	25,58	4,02
Wasser	H_2O	80,3	1,85
Aceton	CH_3COCH_3	21,0	2,81

4.3 Eigenschaften der Flüssigkeiten

In Tabelle 1 sind die wichtigsten Eigenschaften der Flüssigkeiten zusammengefaßt. Die Daten sind folgenden Tabellenwerken und Literaturstellen entnommen: Landolt-Börnstein 6.Auflage Bd. II/6; D'Ans-Lax, Taschenbuch für Chemiker und Physiker Bd.3; Handbook of Chemistry and Physics 55 Auflage: Parker (1962), von Engelhardt (1942), Schläfer(1960).

Einige der in der Tabelle aufgeführten elektrischen Eigenschaften und Größen sollen im folgenden kurz erläutert werden.

Das Verhalten einer Flüssigkeit im elektrischen Feld wird durch die Molpolarisation P beschrieben.

Unter der Voraussetzung, daß die Moleküle einander nicht beeinflussen, z.B. bei unendlicher Verdünnung in einer dipollosen Flüssigkeit, läßt sich die Molpolarisation auch als Summe der Einzelwirkungen der Einzelmoleküle auffassen.

Dann gilt:

$$P = \frac{4\pi}{3} N_L \alpha$$

$$\alpha = \alpha_{el} + \alpha_{at} + \frac{\mu^2}{3kT}$$

N_L : Loschmidt'sche Zahl $6,06 \cdot 10^{23}$

k : Boltzmann Konstante

T : absolute Temperatur

α : Polarisierbarkeit

$4/3\pi \cdot N_L \cdot \alpha_{el} = P_{el}$: Elektronenverschiebungspolarisation

$4/3\pi \cdot N_L \cdot \alpha_{at} = P_{at}$: Atomverschiebungspolarisation

$4/3\pi \cdot N_L \cdot \frac{\mu^2}{3kT} = P_{orient.}$: Orientierungspolarisation

μ : Dipolmoment

Tabelle 1 Eigenschaften der verwendeten Flüssigkeiten

	. Dichte ρ (g/cm ³)	. Molekulargew. M (g/Mol)	. Siedetemp. T _s (°C)	. Zähigkeit (Pa.s · 10 ⁻³)	. Brechungsindex n _D
Benzol	,87	78,11	80,1	,652	1,5011
Toluol	,87	92,13	110,6	,59	1,4961
Brombenzol	1,52	157,02	155,0	1,46	1,5598
Anilin	1,02	93,13	184,4	4,40	1,5863
Benzonitril	1,004	103,12	186,0	1,24	1,528
Nitrobenzol	1,20	123,11	210,8	2,03	1,5562
Wasser	1,0	18,0	100,0	1,002	1,334
Aceton	,79	58,08	56,1	,32	1,3588
DMSO	1,10	78,13	189,0	2,47	1,452

Fortsetzung von Tabelle 1

	ϵ	$\mu(D)$	. DK-Zahl . Dipolmoment .		Molpolarisation ¹⁾		. Wassergehalt ²⁾	
			P	P _o	P _{emp.}	%		
Benzol	2,24	0	26,25	26,06	34,5	0,01		
Toluol	2,40	,34	34,4	35,0	33,9	0,01		
Brombenzol	5,4	1,53	61,42	87,5	37,5			
Anilin	7,0	1,51	60,86	83,0	44,3	0,01		
Benzonitril	25,58	4,02	91,53	375,7	42,0	0,01		
Nitrobenzol	35,7	4,01	94,42	383,0	42,0	0,01		
Wasser	80,3	1,85	17,4	76,8	63,1			
Aceton	21,0	2,81	63,9	184,4	42,0	0,1		
DMSO	48,9	3,85	66,81	393,0	45,0			

1) P : Molpolarisation $(\epsilon-1)/(\epsilon+2) \cdot M/\rho = P$ (cm³/Mol)

P_o : Molpolarisation, berechnet aus Einzeldaten der Moleküle (cm³/Mol)

P_{emp.} : empirische Polarität (kcal/Mol)

2) Analysendaten laut Mitteilung des Analytischen Zentrallabors der Fa. E. Merck

Je nach Frequenz des elektrischen Feldes kommen die einzelnen Anteile der Molpolarisation zum Tragen. Bis ca. 600 ... 800 MHz können permanente Dipole dem Feld folgen und sich entsprechend orientieren (Orientierungspolarisation), bis ca. 10^{14} Hz (Infrarot) Atome und kleine Molekülgruppen (Atomverschiebungspolarisation) und bis ca. $5 \cdot 10^{15}$ Hz (sichtbares Licht und Ultraviolett) die Elektronen (Elektronenverschiebungspolarisation).

Nach Wolf (1928) beträgt die Atomverschiebungspolarisation etwa 15 % der Elektronenverschiebungspolarisation, die auch folgendermaßen geschrieben werden kann:

$$P_{el} = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \frac{M}{\rho}$$

n : Brechungsindex im Sichtbaren auf unendliche Wellenlängen extrapoliert

Die Molpolarisation kann demnach folgendermaßen formuliert werden:

$$P_o = 1,15 \cdot P_{el} + P_{orient}.$$

Der Index Null bedeutet unendliche Verdünnung. In Tabelle 1 ist P_o als aus den Einzeldaten der Moleküle berechnete Molpolarisation mit aufgenommen.

Nach v. Engelhardt (1942) kann das Verhältnis P/P_o als Maß für die Wechselwirkung der Moleküle untereinander, d.h. im wesentlichen als Maß für die Assoziation betrachtet werden. Dipolmoleküle haben immer das Bestreben sich gegenseitig anzulagern und damit die Wirkung der getrennten Ladungen aufzuheben. Das Verhältnis P/P_o wird 1 im unbeeinflussten Fall, d.h. bei dipollosen Molekülen wie z.B. Benzol, und wird kleiner je größer die gegenseitige Wechselwirkung wird, z.B. 0,25 für Nitrobenzol.

Reichardt (1965) versuchte mit einer empirischen Größe, der Polarität ($P_{\text{emp.}}$), das Solvationsverhalten von Lösungsmitteln zu erfassen. Sie wurde aus der Farbverschiebung gelöster Farbstoffe ermittelt und stellt eine molare Übergangsenergie dar (Dimension kcal/Mol). In dieser Größe sollen alle zwischenmolekularen Kräfte zusammengefaßt werden wie Coulomb-, Richt-, Dispersions-, Induktions-, van-der-Waals- und Ladungsübertragungskräfte, sowie Wasserstoff-Brückenbindungskräfte.

Benzolabkömmlinge sind z.T. giftig und leicht entflammbar. Man muß mit ihnen deshalb besonders sorgfältig umgehen.

Die verwendeten Flüssigkeiten sind p.a.-Substanzen bzw. Substanzen zur Synthese der Firmen E.Merck Darmstadt und Merck-Schuchardt München.

5. OPTISCHE BESTIMMUNG DER RISSÖFFNUNG

Beim Betrachten der belasteten Probe mit dem Mikroskop sind im Riß unter bestimmten Bedingungen ausgehend von der Rißspitze Interferenzstreifen zu beobachten.

Die beobachteten Interferenzfarben stellen Restfarben dar. Sie entstehen dadurch, daß das einfallende weiße Licht an beiden Rißufern reflektiert wird. Wenn der Gangunterschied nun ein ungeradzahliges Vielfaches von $\lambda/2$ beträgt, wird die entsprechende Wellenlänge durch Interferenz ausgelöscht, und im Riß erscheint weiß minus ausgelöschter Farbe. Da auch Verstärkung und Farbüberlagerungen eintreten können, werden die Verhältnisse etwas komplizierter. Der zur jeweiligen Interferenzfarbe gehörende Gangunterschied Γ kann aus entsprechenden Farbtafeln entnommen werden. (z.B. Kleber W., Einführung in die Kristallographie, Verlag Technik 1969) Aus dem Gangunterschied Γ , den Brechungsindices n_g (Glas) und n_1 (Flüssigkeit) und den Einfalls- und Brechungswinkeln α und β läßt sich die zugehörige Rißöffnung h berechnen. Die Beziehung lautet:

$$h = \frac{\Gamma}{2 \cdot n_1 \cdot \cos \beta} \quad (5.1)$$

Eine ausführliche Herleitung der Beziehung wird im Anhang angegeben.

Für das Auftreten der Interferenzfarben müssen folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Rißöffnung muß mindestens so groß sein, daß die Wellenlänge der interferierenden Welle im sichtbaren Bereich liegt. muß
2. Im Riß eine Flüssigkeit hoher Lichtbrechung sein. Der Brechungsindex n_1 der Flüssigkeit muß mindestens so groß sein, daß bei vorgegebenem Einfallswinkel β keine Total-

reflexion eintritt, d.h. es muß gelten:

$$n_1 = n_g \cdot \sin / \sin 90^\circ$$

Bei einem Einfallswinkel von $69,5^\circ$ und $n_g = 1,51$ muß der Brechungsindex n_1 mindestens 1,41 betragen.

3. Die an der Probe angelegte Spannung muß mindestens so groß sein, daß der Riß hinreichend geöffnet ist, ohne daß jedoch rasche Rißerweiterung eintritt. ($v_b \approx 10^{-6}$ m/s)

Nach Gleichung 5.1 eignen sich besonders Flüssigkeiten mit hohem Brechungsindex für Rißöffnungsmessungen, da der Gangunterschied Γ proportional dem Brechungsindex n_1 ist; d.h. pro Rißlängeneinheit erscheinen bei höherem Brechungsindex mehr Interferenzstreifen bei Beleuchtung mit monochromatischem Licht bzw. bei weißem Licht treten die Interferenzfarben näher zusammen.

Wasser ist wegen seines niedrigen Brechungsindex ($n=1,33$) und wegen seiner korrosiven Eigenschaften bei Glas nicht geeignet.

Zu beachten ist, daß das einfallende Licht beim Durchgang durch Flüssigkeitsbehälter, Flüssigkeit und Glasprobe jeweils gebrochen wird. Im Fall von Nitrobenzol ändert sich dabei der Einfallswinkel um $12,5^\circ$, von 57° auf $69,5^\circ$.

Das Auftreten von Interferenzfarben in der Rißöffnung wurde von Sommer (1968, 1974) beschrieben und für eine optische K_I -Bestimmungsmethode verwendet. In diesen Arbeiten wurden Glas- und Aralditplatten unter exzentrischer Zugbelastung mit monochromatischem Licht in Wasser und Dijodmethan ($n=1,74$) untersucht. Die exzentrische Belastung, der hohe Brechungsindex von Dijodmethan und der niedrige Elastizitätsmodul von Araldit ($3,24 \text{ GNm}^{-2}$) bewirken eine enge Folge der Interferenzstreifen, damit eine höhere Meßgenauigkeit der Rißöffnung und damit des Spannungsintensitätsfaktors K_I .

Im folgenden soll das Verfahren daher nur soweit behandelt werden, wie es für die Arbeit von Interesse ist.

Nach Paris und Sih (1965) kann die Rißöffnung h unter Verwendung der Westergaard Analyse berechnet werden. Zwischen der Rißöffnung h im Abstand r von der Rißspitze und dem Spannungsintensitätsfaktor K_I besteht folgende Beziehung:

$$h = \frac{4 K_I}{E} (1-\nu^2) \sqrt{\frac{2 r}{\pi}} \quad (5.2)$$

Die Beziehung gilt für ebene Dehnungsverhältnisse und $r \ll a$. Umgekehrt kann nach dieser Beziehung bei gemessener Rißöffnung der zugehörige K_I -Faktor berechnet werden.

In Abbildung 16 ist das Ergebnis zweier Einzelmessungen an einer Probe in Nitrobenzol dargestellt ($n=1,556$). Die aus Dehnungsmessungen bestimmten K_I -Faktoren sind mit angegeben. Man erkennt, daß die Rißöffnung mit steigendem K_I -Wert deutlich zunimmt, bzw. daß die Farben, z.B. rot 1. und

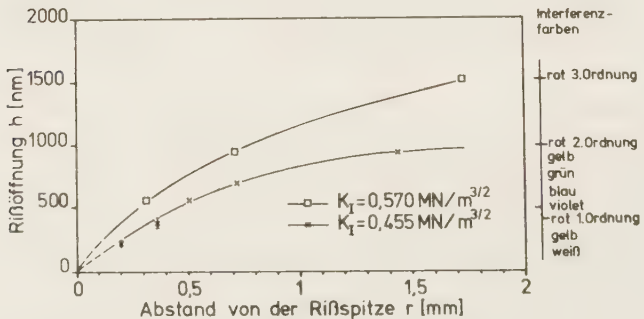


Abb. 16 Rißöffnung als Funktion vom Abstand von der Rißspitze bei zwei verschiedenen K_I -Werten

2. Ordnung, näher zur Rißspitze rücken. Die zugehörigen Rißgeschwindigkeiten betrugen $2,0 \cdot 10^{-7}$ bzw. $1,5 \cdot 10^{-6}$ m/s. Man sieht daraus anschaulich, daß mit zunehmender Geschwindigkeit wegen der größeren Rißöffnung der Transport der eindringenden Flüssigkeiten erleichtert wird. Eine größere Rißöffnung wäre bei dieser Flüssigkeit nur mit Hilfe einer Kamera mit schneller Bildfolge zu messen.

Abbildung 17 zeigt im Vergleich die nach Gleichung 5.2 berechnete Rißöffnung ($K_I = 0,455 \text{ MNm}^{-3/2}$) mit der nach der Interferenzmethode bestimmten in Abhängigkeit vom Abstand r. Ab 0,3 mm Abstand von der Rißspitze liegt die gemessene Kurve ca. 5 ... 10 % über der berechneten, unterhalb sind die gemessenen Werte kleiner. In diesem Bereich kann der Gangunterschied jedoch nur ungenau bestimmt werden, da die Farbfolge von weiß über grau nach schwarz geht. Der Verlauf der gemessenen Kurve im Bereich 0,7 ... 1,5 mm entspricht

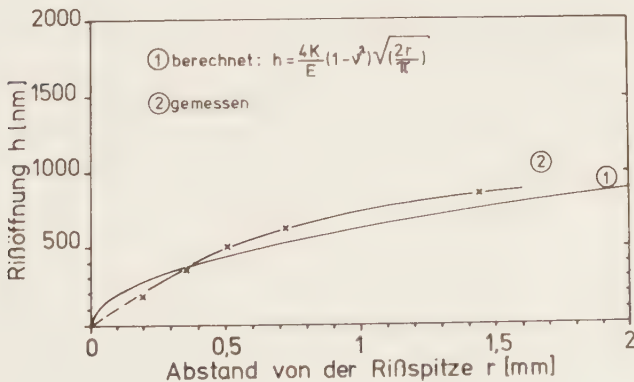


Abb. 17 Vergleich einer berechneten und gemessenen Rißöffnung als Funktion vom Abstand von der Rißspitze ($K_I = 0,455 \text{ MNm}^{-3/2}$)

ungefähr einem K_T -Faktor von $0,53 \text{ Min}^{-3/2}$. (berechnet nach Gleichung 5.2) Im Rahmen der Meßgenauigkeit kann mit einer besseren Übereinstimmung nicht gerechnet werden. (siehe auch Kapitel 6.1.1 Meßgenauigkeit)

Für genauere Bestimmungen der Rißöffnung nach der Interferenzmethode müßte gewährleistet sein, daß der Riß in seiner Lage senkrecht zur Zugrichtung nicht verkippt wird, und der Brechungsindex der Flüssigkeit über der ganzen Versuch konstant bleibt. Bei konstanter Temperatur sollte letzteres ausreichend gewährt sein.

Als ausschließliches Meßverfahren für den Spannungsintensitätsfaktor ist das beschriebene Interferenzverfahren unter den gegebenen Bedingungen (Silicatglas, korrosive Flüssigkeiten) wenig geeignet, da erstens die Abstände der Interferenzstreifen relativ groß sind, und zweitens bei beschleunigter Rißausbreitung die Registrierung der Interferenzstreifen Schwierigkeiten bereitet.

In praktischer Hinsicht erweist sich jedoch die Methode als besonders vorteilhaft zur Kontrolle der elektronischen Dehnungsmeßeinrichtung. Mangelhafte Klebeverbindungen zwischen DMS und Probe, falsche Verdrahtungen oder schlechte Kontaktierungen können auf diese Weise leicht erkannt werden.

6. ERGEBNISSE UND DISKUSSION

6.1 Ergebnisse

Nach den Voruntersuchungen wurden die eigentlichen Messungen durchgeführt. Die aufwendige Probenpräparation und die langen Meßzeiten, z.T. über mehrere Stunden, machten eine Beschränkung auf drei bis fünf auswertbare Messungen pro Flüssigkeit erforderlich.

Abbildung 18 zeigt in einer Zusammenfassung die erzielten Ergebnisse. Pro Messung wurden 20 ... 30 Meßpunkte ausgewertet. Der besseren Übersicht wegen, wurden die einzelnen Meßpunkte nicht mit eingezeichnet. Der gestrichelte untere Teil der Kurven ist nur durch wenige Meßpunkte gesichert.

Wie in Kapitel 6.1.1 ausführlicher dargelegt wird, wurden die gemessenen v_D - G_I -Kurven bezüglich ihrer Lage zur Energiefreisetzungsrateso verschoben, daß sie im Bereich 3, dem vom umgebenden Medium unabhängigen Teil, zusammenfallen.

Die Rißausbreitung konnte mit der verwendeten Meßeinrichtung bis ca. $5 \cdot 10^{-4}$ m/s verfolgt werden. Die Messung höherer Geschwindigkeiten war nicht erforderlich, da der interessierende Teil der Kurven bei den Benzolabkömmlingen bis ca. $5 \cdot 10^{-6}$ m/s reicht.

Wie aus den Literaturarbeiten in Abbildung 15 zu erwarten ist, zeigen die in Wasser zerbrochenen Proben, Kurve 1, die geringste Festigkeit, d.h. die v_D - G_I -Kurve für Wasser stellt die linke Berggrenzung des unterkritischen Bereichs dar.

Einen auffälligen Verlauf zeigt die Kurve für Aceton. Bei einem relativ schmalen Plateau liegt der Übergangsbereich ca. 1,5 Dekaden über denen der Benzolabkömmlinge.

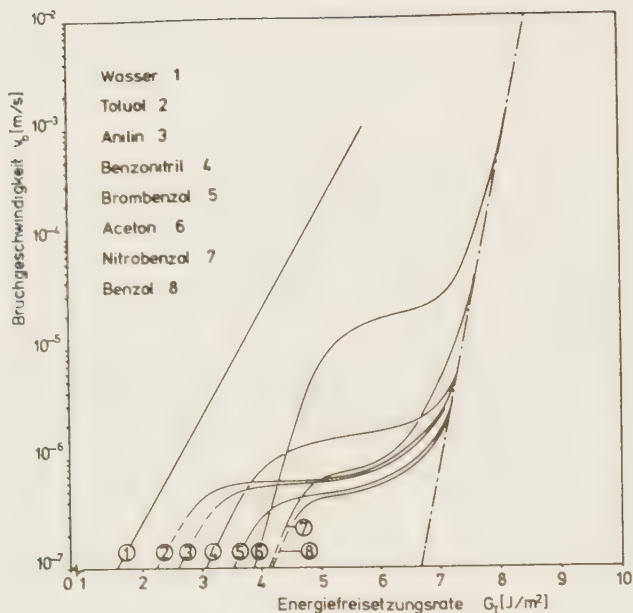


Abb. 18 Zusammenfassung der Ergebnisse. Abhängigkeit der Bruchgeschwindigkeit v_b von der Energiefreisetzungsrate G_I bei Einfluß von verschiedenen Flüssigkeiten.

Die Plateaus der Benzolabkömmlinge liegen in einem engen Geschwindigkeitsbereich zwischen $3 \cdot 10^{-7}$ und $3 \cdot 10^{-6}$ m/s. Um diesen Bereich näher untersuchen zu können, ist in Abbildung 19 der Übergangsbereich für Benzol und Benzolderivate vergrößert dargestellt. In dieser Darstellung zeigen sich deutliche Unterschiede, sowohl bezüglich der Plateauhöhe als auch der Plateubreite.

Für Charakterisierung des Geschwindigkeitsplateaus wird in der vorliegenden Arbeit die Übergangsgeschwindigkeit $v_{b,ü}$

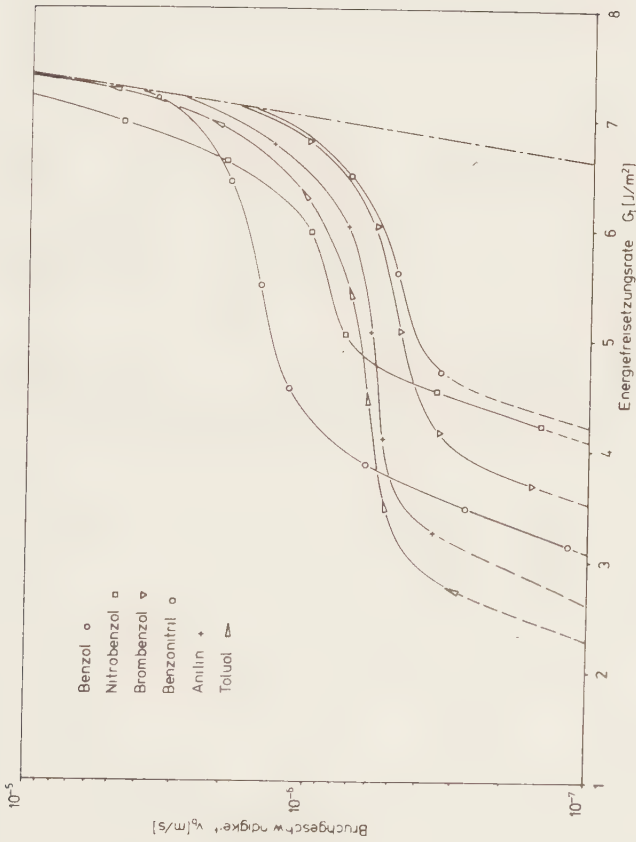


Abb. 19 Übergangsbereich von Benzol und Benzolderivaten

verwendet. Die Übergangsgeschwindigkeit erhält man, wenn durch die Meßpunkte im Bereich 1 und im Bereich 2 der v_b - G_I -Kurven Geraden gelegt werden. Die Geraden schneiden sich in einem Punkt($v_{b,\ddot{u}}/G_{I,\ddot{u}}$), dem Übergangspunkt. Der Index $\ddot{u}$ steht für Übergang. Die Übergangsgeschwindigkeit kann als Maß für den Übergang vom reaktions- in den diffusionskontrollierten Teil der Kurve betrachtet werden.

In Tabelle 2 sind die Werte für $v_{b,\ddot{u}}$ und $G_{I,\ddot{u}}$ aufgeführt. Zusätzlich sind die G_{ISC} mit angegeben.

Der G_{ISC} -Wert stellt diejenige Energiefreisetzungsrates dar, unterhalb der keine Rißerweiterung eintritt. Der Index ISC steht für Mode-I-Beleatung und subcritical. Da der eigentliche G_{ISC} -Wert nur bei unendlich langsamer Rißausbreitung zu bestimmen ist, und damit praktisch nicht ermittelt werden kann, wurde in der vorliegenden Arbeit der Wert bei 10^{-7} m/s als G_{ISC} definiert.

In Tabelle 2 wurden auch die Werte für Dimethylsulfoxid (DMSO) von Weidmann (1974) mit aufgeführt. Sie konnten später bei einer selbst durchgeführten Messung bestätigt werden.

Tabelle 2 Charakteristische Werte der v_b - G_I -Kurven. (Erläuterungen siehe obigen Text)

	$v_{b,\ddot{u}}$ (m/s)	$G_{I,\ddot{u}}$ (J/m ²)	G_{ISC} (J/m ²)
Benzol	3,5 -7	4,68	4,20
Toluol	5,5 -7	2,95	2,27
Brombenzol	4,2 -7	4,06	3,54
Anilin	4,9 -7	3,21	2,60
Benzonitril	1,1 -6	4,04	3,06
Nitrobenzol	7,3 -7	4,89	4,08
Wasser	1,0 -2	6,5	1,6
Aceton	1,2 -5	5,0	3,89
DMSO	9,8 -7	5,55	5,05

6.1.1 Meßgenauigkeit

In Abbildung ²⁰ sind die Meßergebnisse für zwei Einzelmessungen in Benzonitril eingezeichnet. Sowohl bezüglich der Höhe als auch der Breite des Plateaus besteht eine gute Übereinstimmung zwischen den beiden Messungen. Verglichen mit Abbildung 19 zeigt sich jedoch, daß die Meßwerte nach höheren Energiefreisetzungsraten verschoben sind.

Eine Abweichung bezüglich der Energiefreisetzungsrates ergibt sich häufiger dadurch, daß nach Beendigung der Messung, d.h. wenn die Probe vollständig durchbrochen und damit entlastet ist, die Dehnungsanzeige nicht auf Null zurückgeht, sondern eine positive oder negative Abweichung anzeigt. Bei den Messungen betrug die Abweichung bis zu 20 % des zuletzt angezeigten Dehnungswerts.

Die Abweichung kann verschiedene Gründe haben:

Da die Meßbrücke im empfindlichsten Meßbereich arbeitet, ist bei statischen Messungen eine gewisse Nullpunktsdrift unvermeidlich.

Für sehr genaue Dehnungsmessungen sollten die Dehnungsmeßstreifen vor der eigentlichen Messung mehrere Male über den maximal auftretenden Dehnungswert gedehnt werden, damit produktionsbedingte Restverformungen im Meßstreifen abgebaut werden können; bei einmaliger Verwendung ist das jedoch nicht möglich. Entsprechendes gilt auch für die Klebeverbindung. Eine realistische Nullpunktsabweichung von 10 D entspricht einer absoluten Dehnung von 8 nm auf dem Dehnungsmeßstreifen.

Bei der Berechnung des Spannungsintensitätsfaktors geht die Rißlänge direkt mit der Wurzel und in einer Korrekturfunktion ein. Dabei wird davon ausgegangen, daß die Rißfront als eine Gerade senkrecht zur Ausbreitungsrichtung ausgebildet ist. Das ist jedoch nicht der Fall. Die Rißfront hat i.a. die Gestalt einer Parabel, deren Form sich während

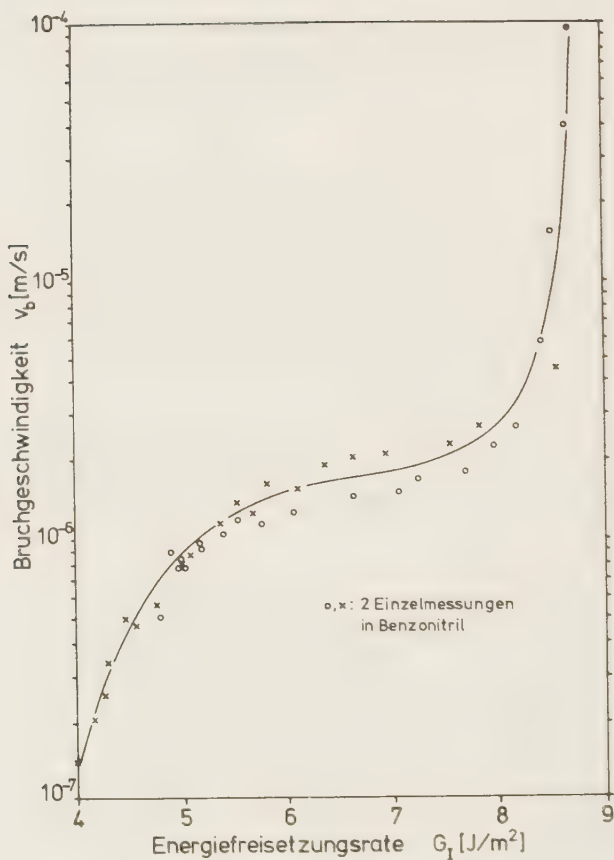


Abb. 20 Meßwerte für zwei Einzelmessungen in Benzonitril

des Versuchs sich laufend ändert. Im Bereich 1 liegt der Brennpunkt der Parabel von der Probenkante aus gesehen vor der Rißfront, im Übergangsbereich hinter der Rißfront und im Bereich 3 wieder vor der Rißfront. Dieses Verhalten wurde von Varner (1970) und Richter (1974) ausführlich untersucht und im Zusammenhang mit der Beeinflussung durch das umgebende Medium diskutiert.

Wenn durch einen ungünstigen Anriß die Rißfront als scharfe Spitze ausgebildet ist, oder wenn der einachsige Spannungszustand etwas gestört ist, dann läuft der Riß im Bereich 1 und 2 mit unsymmetrischer Rißfront, meist mit einer scharfen Spitze, im ungünstigsten Fall auch mit zwei Spitzen durch die Probe. Erst bei höheren Geschwindigkeiten bildet sich dann die normale Rißfront aus. Versuche mit stark gestörter Rißfront wurden nicht ausgewertet.

In allen geschilderten Fällen ist die Rißspitze nicht definiert. Es bleibt also dem Beobachter überlassen, welcher Teil der Rißfront als Rißspitze zu betrachten ist. Da aber die Rißlänge vom Probenrand bis zur Rißspitze gerechnet wird, ergibt sich auch dadurch eine gewisse Unsicherheit bei der Berechnung der Energiefreisetzungsrate.

Eine Variation der Rißlänge von 1mm erniedrigt bzw. erhöht die Energiefreisetzungsrate von z.B. $5,7 \text{ J/m}^2$ auf $4,9$ bzw. $6,6 \text{ J/m}^2$.

Die Abweichung vom Nullpunkt wurde über die gesamte Versuchsdauer linear korrigiert. Da jedoch kaum angenommen werden kann, daß auch die tatsächliche Abweichung linear verlief, ergibt sich eine Verzerrung der Kurve in Bezug auf die Energiefreisetzungsrate.

Aus diesen Gründen ist die Plateaubreite mit einer gewissen Unsicherheit behaftet, ebenso der G_{ISC} -Wert, da die Zeit bis zur ersten Rißerweiterung bei den einzelnen Messungen nicht genau gleich war.

Die Steigung der Geraden im Bereich 3 der Einzelkurven sind im wesentlichen gleich.

Um die Kurven vergleichen zu können, wurden sie parallel so verschoben, daß alle Kurven im Bereich eine gemeinsame Gerade bildeten. Bei 10^{-7} m/s hat die gemeinsame Gerade einen Wert von $6,62 \text{ J/m}^2$, die entsprechenden Werte für die Einzelmessungen streuen zwischen $5,56$ und $8,27 \text{ J/m}^2$, wobei ein flüssigkeitsspezifischer Trend nicht zu erkennen ist.

6.1.2 Einfluß der Flüssigkeiten

Es wurde bereits wiederholt darauf hingewiesen, daß Flüssigkeiten die Plateauhöhe, charakterisiert durch die Übergangsgeschwindigkeit, und die Erniedrigung der Energiefreisetzungsrate, charakterisiert durch den G_{ISC} -Wert, beeinflussen.

Obwohl die Unterschiede in der Übergangsgeschwindigkeit bei den Benzolderivaten relativ gering sind, wird im folgenden untersucht, ob die elektrischen Stoffeigenschaften einen merklichen Einfluß auf die Plateauhöhe haben.

In den Abbildungen 21 bis 26 sind zu diesem Zweck die elektrischen Eigenschaften der Flüssigkeiten gegen die entsprechenden Übergangsgeschwindigkeiten aufgetragen. Aufgetragen wird gegen das Dipolmoment μ , Dielektrizitätskonstante ϵ , die Molpolarisation P , die berechnete Molpolarisation P_0 , die empirische Polarität und gegen das Verhältnis P/P_0 .

In allen Abbildungen zeigt sich ein deutlicher Trend, daß mit zunehmendem elektrischen Charakter der Flüssigkeiten das Plateau zu höheren Werten verschoben wird. Eindeutige Abhängigkeiten sind jedoch nicht festzustellen. Die Werte für Wasser und Aceton sind in den graphischen Darstellungen nicht mit aufgenommen, werden jedoch in den Bildunterschriften

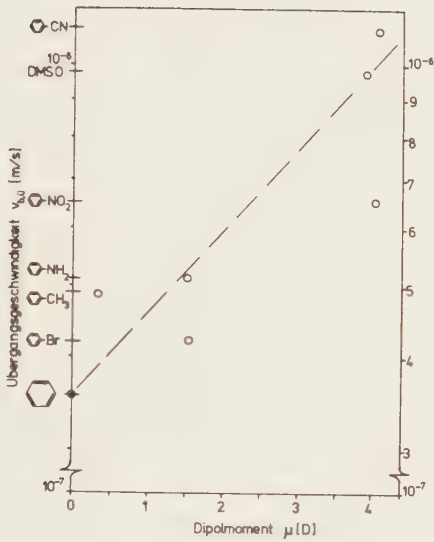


Abb. 21

Abhängigkeit $v_{b,\ddot{u}}$ -
(Wasser: $10^{-2} \text{ms}^{-1}/1,85 \text{ D}$
Aceton: $1,2 \cdot 10^{-5}/2,83 \text{ D}$)

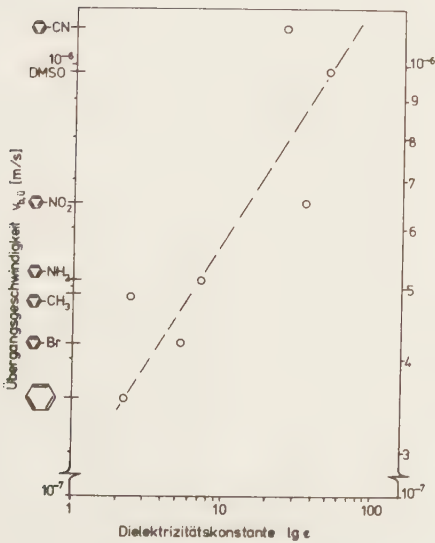


Abb. 22

Abhängigkeit $v_{b,\ddot{u}}$ - $\lg$
(Wasser: $10^{-2} \text{ms}^{-1}/80$
Aceton: $1,2 \cdot 10^{-5}/21$)

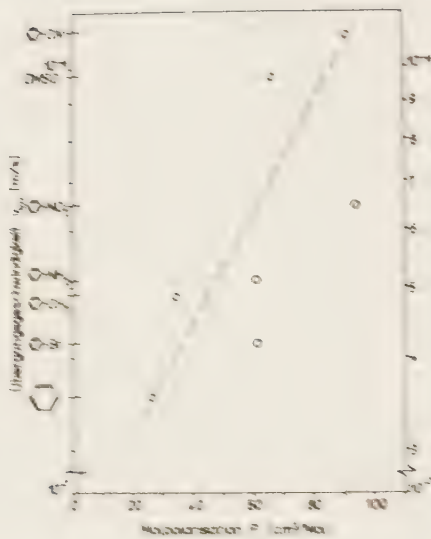


Abb. 23

Abhängigkeit $v_{b,2} - P$

(Wasser: $10^{-2} \text{ ms}^{-1} / 17 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$)

Aceton: $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1} / 63 \text{ cm}^3$

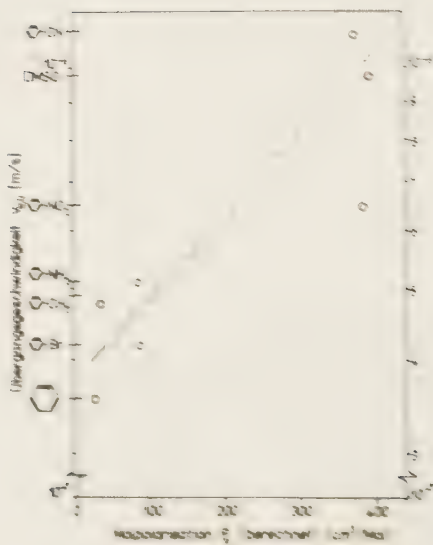


Abb. 24

Abhängigkeit $v_{b,1} - P_0$

(Wasser: $10^{-2} \text{ ms}^{-1} / 76,8 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$)

Aceton: $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ ms}^{-1} / 184 \text{ cm}^3 \text{ Mol}^{-1}$)

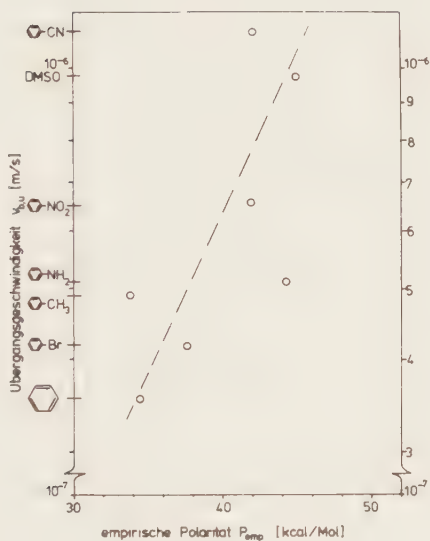


Abb. 25

Abhängigkeit $v_{b,\ddot{u}} - P_{emp}$

(Wasser: $10^{-2} \text{ms}^{-1}/63,1 \text{kcal/Mol}$

Aceton: $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-1}/42 \text{kcal/Mol}$

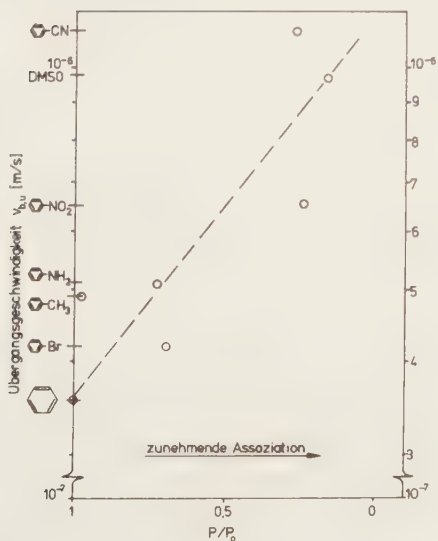


Abb. 26

Abhängigkeit $v_{b,\ddot{u}} - P/P_0$

(Wasser: $10^{-2} \text{ms}^{-1}/0,22$

Aceton: $1,2 \cdot 10^{-5} \text{ms}^{-1}/0,35$)

mit aufgeführt. Eine deutliche Abweichung vom Trend zeigt sich für Wasser und Aceton beim Dipolmoment und für Wasser bei der Molpolarisation P und bei der berechneten Molpolarisation P_0 .

Für die Energieerniedrigung im unterkritischen Bereich läßt sich ein ähnlicher Trend nicht feststellen.

Wie im letzten Kapitel ausgeführt wurde, ist die Energieerniedrigung wegen der Verzerrung der Kurven nicht so genau zu bestimmen wie die Übergangsgeschwindigkeit. Da jedoch die Unterschiede innerhalb der Flüssigkeiten relativ groß sind, z.B. zwischen Toluol und Benzol ca. 2 J/m^2 , wirkt sich die Verzerrung bei einem Vergleich nicht so störend aus. Die Unsicherheit beim G_{ISC} -Wert beträgt ca. $0,5 \text{ J/m}^2$.

Die größte Erniedrigung zeigt Toluol, die geringste Benzol. Beides sind unpolare Flüssigkeiten. Auch bei den übrigen Flüssigkeiten ist eine Abhängigkeit von den elektrischen Eigenschaften nicht zu erkennen.

6.2 Diskussion der Ergebnisse.

Die Ergebnisse im vorigen Kapitel zeigen, daß keine eindeutige, direkte Beziehung zwischen den elektrischen Flüssigkeitseigenschaften und dem Langsambruchverhalten besteht. Es soll daher im folgenden diskutiert werden, wie die Flüssigkeiten überhaupt reagieren können, welche Wechselwirkungen zwischen den Flüssigkeitsmolekülen untereinander, bzw. zwischen Flüssigkeiten und Verunreinigungen bestehen und welche Rolle dabei die elektrischen Eigenschaften spielen können. In drei größeren Kapiteln werden diese Fragen unter folgenden Gesichtspunkten untersucht:

1. Wie gelangen die reagierenden Partikel an die Rißspitze, bzw. welche Kräfte wirken auf die Flüssigkeiten im Riß? (Kap. 6.2.1)
2. Welche chemischen Reaktionen sind an der Rißspitze möglich? (Kap. 6.2.2) und
3. Wie groß sind die energetischen Effekte dieser Reaktionen? (Kap. 6.2.3)

Genaue Angaben über die ablaufenden Reaktionen können natürlich nicht gemacht werden, da der Reaktionsumsatz zu gering ist. Man kann jedoch halbquantitative Abschätzungen über die energetischen Effekte der wahrscheinlichsten Reaktionen machen und dann rückschließend prüfen, ob sie mit den gemessenen Effekten vereinbar sind.

Besonders auffällig bei den Ergebnissen ist die Tatsache, daß trotz ungewöhnlich hoher Werte im Dipolmoment und der Dielektrizitätskonstante, alle Übergangsgeschwindigkeiten der Benzolderivate zwischen $3,5 \cdot 10^{-7}$ und $1,2 \cdot 10^{-6}$ m/s liegen.

Bei den von Wiederhorn (1967) durchgeführten Versuchen in Stickstoffatmosphäre mit verschiedenen relativen Feuchtigkeiten zeigte sich, daß die Plateaus für relative Feuchtigkeiten zwischen 0,01 und 0,5 % ebenfalls in diesem Geschwindigkeitsbereich liegen. Abbildung 27 zeigt die umgezeichneten Ergebnisse

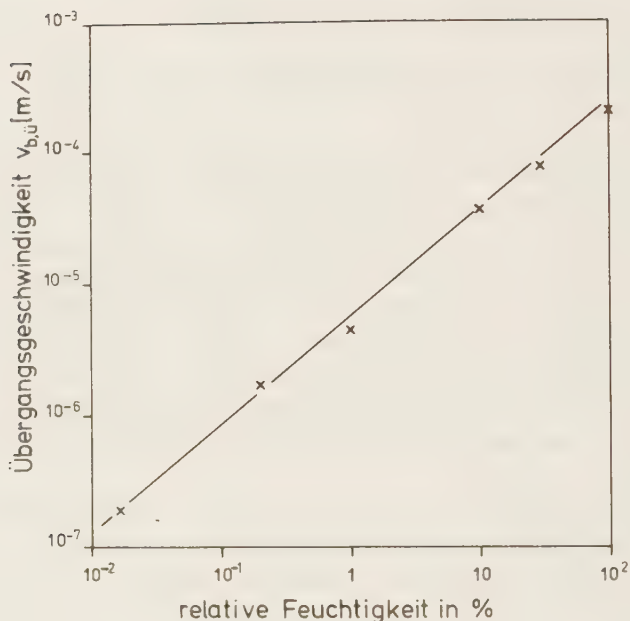


Abb. 27 Abhängigkeit der Übergangsgeschwindigkeit von der relativen Luftfeuchtigkeit. (Nach Wiederhorn, 1967)

in der Darstellung Übergangsgeschwindigkeit gegen relative Feuchtigkeit.

Welche Rolle auch kleine Wasserkonzentrationen spielen können, soll folgende kurze Abschätzung verdeutlichen:

Bei einer Bruchfläche von 100 mm^2 sollen alle aufgebrochenen Silicium - Sauerstoffbindungen durch Wasser abgesättigt werden. Unter der Annahme, daß 5 Si-OH Gruppen auf 1 nm^2 der Oberfläche gebildet werden, beträgt der gesamte Wasserverbrauch $\text{ca. } 10^{-10} \text{ Mol H}_2\text{O}$.

Da der Wassergehalt der untersuchten Flüssigkeiten

ca. 0,01 % beträgt, liegt die Vermutung nahe, daß auch die geringen Wasserkonzentrationen eine Rolle spielen können, und daß der Einfluß der elektrischen Eigenschaften im wesentlichen auf der Wechselwirkung Flüssigkeit - Wasser beruhen könnte.

In der folgenden Diskussion wird daher der Einfluß von Wasser stets mitberücksichtigt.

6.2.1 Plateauhöhe, Transportmechanismen im Riß

Das Auftreten eines Geschwindigkeitsplateaus kann nur so erklärt werden, daß entweder der Transport der reagierenden Medien an die Rißspitze behindert wird, oder aber, daß reaktionshemmende Reaktionsprodukte nicht von der Rißspitze entfernt werden. Das letztere sollte keine große Rolle spielen, da die entstehenden Reaktionsprodukte in der Regel an die Glasoberfläche gebunden bleiben.

Um das Geschehen an der Rißspitze verstehen zu können, muß man die Kräfte, die auf die Flüssigkeiten im Riß wirken etwas näher betrachten.

Für gasförmige Umgebung ist der Transport in erster Linie diffusionsbestimmt (Wiedrhorn 1967). Nach Lawn (1974) wird die Diffusion hauptsächlich durch den enger werdenden Riß behindert, sobald der Abstand der Rißufer kleiner wird als die freie Weglänge (ca. 100 nm) der Gasmoleküle.

Für Flüssigkeiten liegen die Verhältnisse etwas komplizierter, da zusätzlich Kapillarkräfte zu berücksichtigen sind. Durch Kapillarkräfte wird die Flüssigkeit zunächst in den Riß hineingezogen. Wie weit und hauptsächlich wie schnell die Flüssigkeit aufgrund von Kapillarkräften zur Rißspitze

vordringen kann, kann allgemein nicht angegeben werden, da mit engerwerdendem Riß, bedingt durch die Zähigkeit der Flüssigkeit, ein rasches Eindringen behindert wird. Da vor der Rißspitze jedoch auch kein Vakuum herrschen kann, muß man zwischen Flüssigkeit und Rißspitze mit einer Dampfphase rechnen und einer mehrmolekularen Flüssigkeitsschicht auf den Bruchflächen. Kapillarkondensation beginnt bei Silicagel bei einem Porenradius von ca. 3 nm. (Manegold, Kapillarsysteme, Bd. 1, 1955) An der äußersten Rißspitze sollten daher die Verhältnisse bei Gasen und Flüssigkeiten ähnlich sein. So ist z.B. auch das aufgenommene Flüssigkeitsvolumen bei der Sättigung von Silicagel unabhängig davon, ob das Gel durch Eintauchen in die Flüssigkeit oder durch Kapillarkondensation in der Dampfphase gesättigt wurde. Es ist deshalb im wesentlichen die Frage zu klären, welche Flüssigkeitseigenschaften das Eindringen der Flüssigkeitsmoleküle in den Gasraum beeinflussen.

An einem Modell für reines Wasser, reine polare Flüssigkeiten und für mit Wasser verunreinigte Flüssigkeiten soll das weitere Vordringen bis zur Rißspitze erläutert werden.

Die Abbildungen 28, 29 und 30 zeigen je einen Riß mit einem makroskopischen Teil am Probenrand mit der eingedrungenen Flüssigkeit und einen mikroskopischen Teil, die Rißspitze, in dem die elementaren Vorgänge ablaufen sollen. Die gewellt gezeichneten Silicium-Saurestoff-Bindungen im Festkörper sollen spannungsaktivierte Bindungen darstellen.

Abbildung 28 zeigt das Eindringen von Wasser. Wasser wird an der Rißspitze beim Absättigen der gebrochenen Bindungen und durch Anlagerung weiterer Molekülschichten an die Bruchflächen verbraucht. Dadurch verarmt die Dampfphase, der Druck sinkt und weitere Moleküle können in den Dampfraum treten. Mit wachsendem Abstand von der Oberfläche nehmen die Richt-

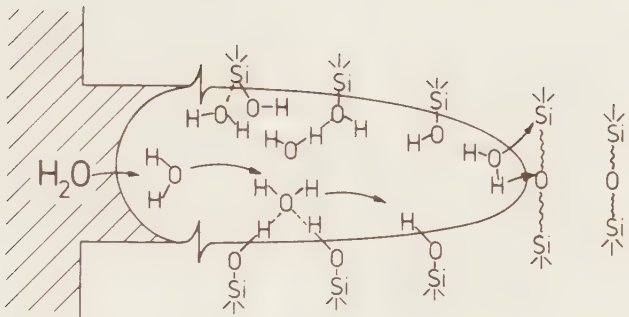


Abb. 28 Transport und Reaktionsmöglichkeiten von Wasser

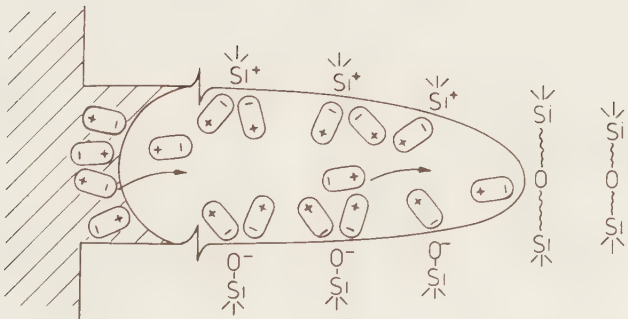


Abb. 29 Transport und Anlagerungsreaktionen von ideal reinen organischen Dipolflüssigkeiten

Kräfte zwischen adsorbierten Molekülen und Oberfläche ab, und es wirken nur noch zwischenmolekulare Kräfte ähnlich wie in der Flüssigkeit. Wasser ist aber in seiner flüssigen Phase außerordentlich beweglich. Deshalb ist anzunehmen, daß der Transport im wesentlichen über die adsorbierten Molekülschichten an der Oberfläche, d.h. durch Oberflächendiffusion abläuft. Die adsorbierten Moleküle rücken dabei jeweils einen Platz weiter und werden von hinten ersetzt. Wegen dieser hohen Beweglichkeit erklärt sich auch das hochliegende Plateau bei 10^{-2} m/s.

In Abbildung 29 ist dargestellt, wie man sich den Transport von ideal reinen organischen Flüssigkeiten mit polarem Charakter vorstellen kann. Die Moleküle sind durch Dipole symbolisiert.

Durch das Aufbrechen der Bindungen entstehen lokale negative und positive Ladungen auf den Bruchflächen, die in erster Näherung wie ein Kondensator wirken können. Durch jede Ladungsverschiebung ändert sich das elektrische Feld, wodurch eine Kraftwirkung auf die Dipole erzeugt wird. Die Kraft mit der ein Dipol in ein sich änderndes Feld hineingezogen wird, ist proportional dem Dipolmoment:

$$K = \mu \cdot \text{grad } E \quad E: \text{elektrisches Feld}$$

Die Dipole lagern sich entsprechend um die geladenen Molekülreste und schirmen so die Raumladung teilweise ab.

Bei Reißerweiterung werden nun pro Zeiteinheit sehr viele Bindungen gebrochen, so daß das gesamte elektrische Feld im Bereich der Reißspitze durchaus hochfrequent werden kann. Eine Abschätzung über die auftretenden Frequenzen ist schwer anzuführen, da über die Reichweite und gegenseitige Beeinflussung der Raumladungen in Gegenwart polarer Flüssigkeiten keine quantitative Aussage möglich ist. D.h. aber andererseits, daß auch über den Einfluß der Elektronen- und Atomverschiebungspolarisation keine Aussage gemacht werden kann.

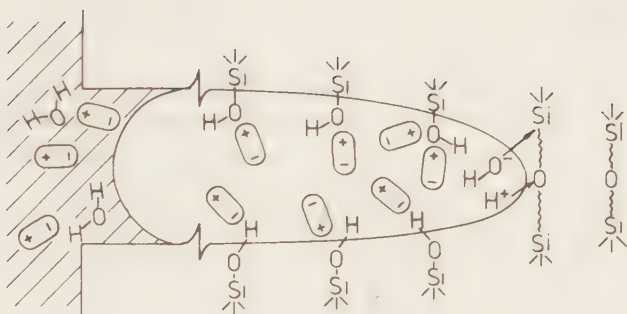


Abb. 30 Transport und Reaktionsmöglichkeiten von mit Wasser verunreinigten polaren Flüssigkeiten

Sicherlich können jedoch die polaren Eigenschaften durch Wechselwirkung mit Raumladungen der Oberfläche gänzlich verändert werden, so daß auch unpolare Flüssigkeiten polarisiert werden können. Durch Assoziation der Moleküle sollte der Transport behindert werden, da die assoziierten Molekülverbände in sich weitgehend neutral sind. Wie Abbildung 26 jedoch zeigt, steigt mit zunehmender Assoziation auch die Übergangsgeschwindigkeit. Das kann nur so erklärt werden, daß innerhalb eines größeren Molekülverbandes eine Ladungverschiebung erleichtert wird.

Da die Moleküle der verwendeten Flüssigkeiten wesentlich größer sind als Wasser, ist auch die Beweglichkeit geringer. Die Oberflächendiffusion sollte daher langsamer verlaufen.

Eine eindeutige Klärung dieser Transportvorgänge ist wohl kaum möglich, da ideal reine Substanzen in der Praxis nicht erhältlich sind, und somit Verunreinigungen immer eine gewisse Rolle spielen.

Durch Verunreinigungen werden aber die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Das Vordringen der Flüssigkeiten wird nun nicht nur durch die stoffspezifischen Eigenschaften und die Wechselwirkungen Flüssigkeit - Flüssigkeit und Flüssigkeit - Bruchfläche bestimmt, sondern zusätzlich durch die Wechselwirkungen Flüssigkeit - Verunreinigung und Verunreinigung - Bruchfläche.

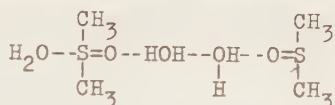
Bei Verunreinigungen kommt es also darauf an, erstens in welcher Konzentration sie vorliegen, und zweitens wie stark die Verunreinigung mit der Flüssigkeit assoziiert ist. Flüssigkeiten mit geringen Dipolkräften sind die Wechselwirkungen gering, umgekehrt bewirken starke Dipolkräfte auch große Wechselwirkungen.

Diese Tatsache hat nun weitreichende Konsequenzen. Die Konzentration der Verunreinigung in der Gasphase vor der Reißspitze kann dadurch eine ganz andere sein als ursprünglich in der Flüssigkeit, d.h. bei Flüssigkeiten mit kleinen Dipolmomenten ist die Austrittsarbeit, z.B. für Wasser, aus der Flüssigkeit in die Gasphase geringer als in polaren Flüssigkeiten. Ebenso kann Wasser in unpolarer Umgebung viel leichter an der Bruchfläche adsorbiert werden, da die Raumladungen nicht so stark von polaren Molekülen abgeschirmt werden.

Abbildung 30 zeigt schematisch, wie man sich die Anlagerung von mit Wasser verunreinigten Dipolflüssigkeiten an der Reißspitze vorstellen kann. Wie später gezeigt wird, lagert sich Wasser durch dissoziative Chemisorption an den Bruchflächen an unter Bildung von endständigen SiOH-Gruppen. In weiteren Reaktionen können dann Dipolmoleküle bzw. je nach Konzentration auch Wassermoleküle adsorbiert werden.

Die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeiten und Wasser macht sich auch auf anderen Gebieten bemerkbar. So können z.B. unpolare Flüssigkeiten leichter getrocknet werden als polare. Auch in der Bildung azeotroper Gemische, wie z.B. zwischen Wasser und Äthanol zeigt sich der Einfluß der Wechselwirkung. Die gegenseitige Wechselwirkung kann sogar so groß sein, daß echte Wasserstoff-Brückenbindungen gebildet werden wie im Beispiel DMSO-Wasser.

Wasser löst sich in DMSO unter heftiger Wärmeentwicklung, wobei sich nach Parker (1962) folgende Struktur bildet:



Aus den diskutierten Wechselwirkungen geht hervor, daß eine exakte quantitative Erfassung des Transportvorgangs in der Rißspitze für organische Flüssigkeiten nicht möglich ist. Offensichtlich wird der Einfluß der elektrischen Eigenschaften durch gegenläufige Effekte der Verunreinigungen verdeckt. Ein Trend zeigt sich dennoch dahingehend, daß mit zunehmend polarem Charakter der Flüssigkeit der Transport im Riß erleichtert wird, und damit auch eine Verschiebung des Geschwindigkeitsplateaus zu höheren Geschwindigkeiten.

Das relativ hohe Plateau von Aceton kann verschiedene Ursachen haben. Einerseits hat Aceton mit $0,32 \cdot 10^{-3} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ die niedrigste Zähigkeit, andererseits hat Aceton von den verwendeten Flüssigkeiten den höchsten Wassergehalt mit 0,1%

6.2.2 Reaktionsmechanismen an der Rißspitze

Die tatsächlich an der Rißspitze ablaufenden Reaktionen sind aus verschiedenen Gründen schwer erfaßbar.

1. Der Reaktionsumsatz zur Absättigung der gebrochenen Bindungen liegt unterhalb jeder Nachweisgrenze. (bei 100 mm^2 Bruchfläche beträgt der Umsatz ca. 10^{-10} Mol)
2. Für die ablaufende Reaktion ist die tatsächliche lokale Konzentration der Reaktionspartner an der Rißspitze ausschlaggebend. Die genaue Konzentration der Reaktionspartner, insbesondere die der Verunreinigungen, ist wegen der im vorigen Kapitel diskutierten Wechselwirkungen unbekannt.
3. Durch Ionenaustausch zwischen Netzwerkwandlern und Protonen kommen zusätzliche Reaktionspartner an die Rißspitze.
4. Da an der Rißspitze spannungsaktivierte Bindungen vorliegen, sind auch Reaktionen denkbar, die unter normalen Bedingungen nicht auftreten. Die Energiebarriere für eine chemische Reaktion wird durch die gespeicherte elastische Energie erniedrigt.

Trotz dieser prinzipiellen Schwierigkeiten und Unsicherheiten werden in den folgenden Kapiteln die Reaktionsmöglichkeiten für Wasser und Benzolabkömmlinge an der Rißspitze, sowie der Einfluß der durch Ionenaustausch freigesetzten Netzwerkwandler diskutiert.

Unterschieden wird dabei zwischen Primär- und Sekundärreaktionen. Als Primärreaktion wird im folgenden die Absättigung der freien Valenzen bezeichnet, als Sekundärreaktionen die Anlagerung an bereits abgesättigte Gruppen an der Bruchfläche oder aber Substitutionsreaktionen und Hydrolysereaktionen. Sekundärreaktionen werden im nächsten Kapitel unter Adsorptionsreaktionen diskutiert.

6.2.2.1 Primärreaktionen

Der Angriff von Wasser wird i.a. nach dem von Charles und Hillig vorgeschlagenen Mechanismus angenommen. Danach laufen folgende Reaktionen ab:

a. Angriff am Glasnetzwerk

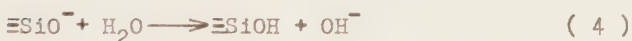
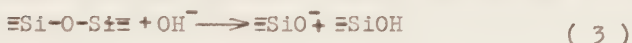


b. Angriff an den Trennstellen



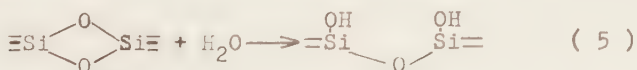
(M = Netzwerkwandler, z.B. Na, K, 1/2Ca ...)

das gebildete Hydroxylion kann am Netzwerk angreifen

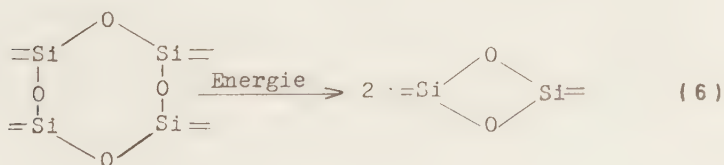


Da Wasser immer zu 10^{-7} dissoziiert ist, ist der Umweg über Gleichung 2 nicht unbedingt erforderlich. Inwiefern Gleichung 1 im spannungsaktivierten Zustand zum Tragen kommt, läßt sich kaum sagen, da immer ausreichend Hydroxylionen vorhanden sind.

Eine weitere Reaktionsmöglichkeit für Wasser besteht in der Anlagerung an Siloxangruppen. (Gleichung 5)



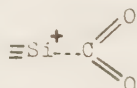
Siloxangruppen können durch Kombination zweier gebrochener Silicium - Sauerstoff - Bindungen entstehen. (Gleichung 6)



Trotz eines verzerrten Bindungswinkels von 140° am Sauerstoff der Siloxangruppierung, der Tetraederwinkel beträgt 109° , ist die Siloxangruppe reaktionsträge. Die Reaktionsträgheit beruht auf einem starken d-p-Bindungsanteil. Dadurch wird auch die Lewis-Basizität des Sauerstoffs verringert; er ^{hat} deshalb kaum noch eine Neigung, Wasserstoffbrücken zu bilden. (Böhm 1966, Huggins 1961)

Organische Flüssigkeiten können mit Glas nur unter extremsten Bedingungen reagieren.

Aus ESR-Messungen (Elektronen-Spin-Resonanz) konnte Antonini (1972) nachweisen, daß CO_2 mit frischen Quarzbruchflächen bei 10^{-11} Torr reagieren kann unter Bildung von

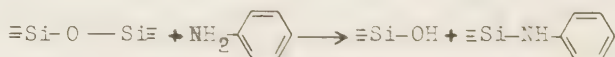


Weiter ist bekannt, daß auch Alkohole bei hohen Temperaturen mit Siloxangruppen ähnlich wie Wasser reagieren können.

(Kiselev 1950)

Die Frage, inwiefern die verwendeten Flüssigkeiten unter den Bedingungen, wie sie an der Bruchspitze herrschen, direkt an der frischen Bruchfläche reagieren können, kann nicht eindeutig beantwortet werden, da in der Literatur über derartige Reaktionen nicht berichtet wird.

Denkbar wären Reaktionen etwa der Art:



Unter der Wirkung der freien Valenzen sind auch echte Crack-Reaktionen denkbar. (Wedler 1976)

Falls solche Verbindungen in einer Primärreaktion auftreten würden, ist mit Sicherheit anzunehmen, daß ihre Existenz nur von kurzer Dauer wäre, da sie in einer Sekundärreaktion hydrolysiert würden.

Netzwerkwandler

Durch die Existenz der Netzwerkwandler, im untersuchten Silicatglas im wesentlichen Natrium, Calcium und Magnesium, wird der Chemismus an der Rißspitze zusätzlich verkompliziert.

Durch Ionenaustausch zwischen Protonen des Wassers und den Netzwerkwandlern, besonders Natrium wird der pH-Wert in der Rißspitze erhöht, und der chemische Angriff, gemäß dem Charles-Hillig-Modell, erleichtert.

In Abbildung 31 ist dieser Prozeß schematisch dargestellt. Dabei ist zubeachten, daß die reagierenden Netzwerkwandler laufend gegen Protonen ausgetauscht werden können, d.h., daß zahlenmäßig wenig Natriumionen einen großen Einfluß auf den Reaktionsablauf haben können.

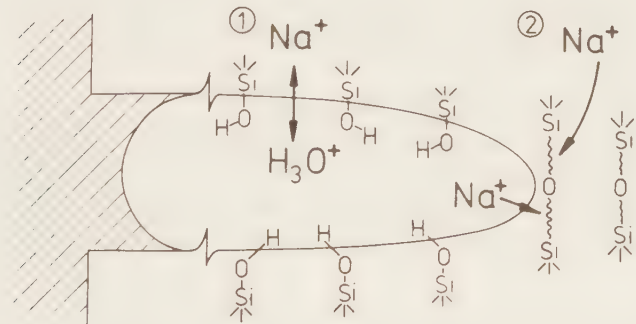


Abb. 31 Trennstellenbildung durch Natrium. (1) Ionenaustausch und (2) Festkörperdiffusion

Im welchem Umfang Na^+ -Ionen bei Raumtemperatur auch aufgrund spannungsaktivierter Volumendiffusion aus dem Glasinnern an die Rißspitze gelangen können, ist bislang nicht befriedigend geklärt.

Goldberg und Weber (1964) fanden bei Biegeversuchen, daß in einer gedehnten Glasstruktur die Aktivierungsenergie für Na^+ -Ionen nachweislich erniedrigt wird, und damit die Beweglichkeit steigt. Das bedeutet aber, daß der trennstellenbildende Angriff der Na^+ -Ionen an der Rißspitze von zwei Seiten erfolgen kann, wie in Abbildung 31 angedeutet.

Quackenbush und Fréchette (1973) versuchten diesen Effekt in einem Langsambruchexperiment nachzuweisen:

Bei einer sprunghaften Erhöhung des Spannungsintensitätsfaktors K_I von einem konstanten Wert auf einen erhöhten konstanten Wert, zeigte sich ein nicht - monotones Verhalten zwischen v_b und K_I . Die Rißausbreitungsgeschwindigkeit stieg viel stärker an, als nach der v_b - K_I -Kurve zu erwarten war und wurde erst nach einiger Zeit auf den normalen Wert verzögert. Ein entsprechend umgekehrtes Verhalten wird bei Erniedrigung des K_I -Wertes beobachtet.

Das Experiment wird so interpretiert, daß mit Erhöhung des K_I -Wertes in verstärktem Maße Na^+ -Ionen in das gedehnte Gebiet um die Rißspitz diffundieren und dadurch die Glasstruktur schwächen. Der Riß durchläuft dieses Gebiet mit erhöhter Geschwindigkeit und wird wieder verzögert, sobald die Zone erhöhter Na^+ -Konzentration durchlaufen ist.

Nach den gemachten Erfahrungen bei den Testuntersuchungen, kann dieser Befund jedoch auch in Unzulänglichkeiten der Versuchseinrichtung zu suchen sein.

Da Quackenbush eine ähnliche Zerreißapparatur wie die Testapparatur in Abbildung 3 verwendete, jedoch nur die Temperatur im Warmwasser-Thermostaten registrierte, nicht jedoch die Dehnung auf der Glasprobe, kann der beschriebene Effekt auch auf eine Regelschwankung zurückzuführen sein. Mit der in dieser Arbeit verwendeten Zerreißapparatur wurde dieser Effekt nicht beobachtet.

6.2.2.2 Sekundärreaktionen

Unter Sekundärreaktionen sollen im folgenden alle Reaktionen zusammengefaßt werden, die an chemisch abgesättigten, frischen Bruchflächen an der Rißspitze ablaufen können. Im wesentlichen handelt es sich um Anlagerungsreaktionen, wobei der Übergang zwischen Chemisorption und physikalischer Adsoption fließend ist.

Während die Primärreaktionen an frischen Bruchflächen aus den geschilderte Gründen nicht exakt untersucht werden können, existiert über Adsorptionsreaktionen, besonders an Silicagel, eine umfangreiche Literatur. (siehe z.B. Kiselev 1967 und Böhm 1966)

Der Grund dafür liegt in der technischen Bedeutung von Silicagel, z.B. als Trockenmittel. Auch bei Schleif- und Verschleißvorgängen spielt Adsorption von Flüssigkeiten eine große Rolle. Je nach Adsorption ändert sich der Reibungswiderstand zwischen Oberfläche und Schleifflüssigkeit, bzw. der Widerstand innerhalb der Flüssigkeit.

Besonders Ramsauer (1951) hat sich intensiv mit diesen Vorgängen im Zusammenhang mit Schleifhärteuntersuchungen beschäftigt.

Danach sind besonders zwei Kräfte für die Adsorption wichtig. Polare Kräfte zwischen freien Ladungen auf der Glasoberfläche und permanenten Dipolen in der Flüssigkeit und Induktionskräfte. Induktionskräfte wirken zwischen freien Ladungen in der Grenzfläche und durch diese in den Flüssigkeitsmolekülen induzierten Dipolen.

Welche Kräfte im einzelnen zum Tragen kommen, hängt im wesentlichen von der Stärke des Dipolmoments, der Polarisierbarkeit des adsorbierten Moleküls und der Molekülform ab. Die unterschiedliche Adsorptionsneigung der Flüssigkeiten zeigt sich besonders deutlich in der Wirkung von Flüssigkeitsgemischen auf die Grenzschichtreibung.

Während z.B. bei Cyclohexan in Alkoholen die Abnahme des

Reibungswertes kontinuierlich mit steigendem Molenbruch des Alkohols verläuft, bewirken bereits kleinste Zugaben von Fettsäuren in Cyclohexan (unter 0,01 Mol %) die gleiche Erniedrigung wie reine Fettsäuren.

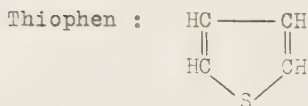
Dieser Effekt der selektiven Adsorption muß bei der Beurteilung der Adsorptionsvorgänge an der Bruchfläche berücksichtigt werden. Das bedeutet aber, daß die Wirkung der Verunreinigungen nicht allein aus der Konzentration der Verunreinigung in der Flüssigkeit geschlossen werden kann.

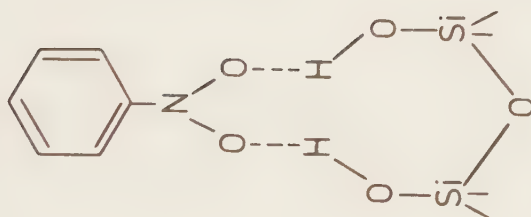
Neben Wasser kommt in Benzol und Benzolderivaten immer Thiophen, zumindest in Spuren, vor, das durch die freien Elektronenpaare am Schwefel besonders oberflächenaktiv ist.

(Die maximale Thiophen-Konzentration in Benzol beträgt nach Merck 0,0005 %)

Adsorptionsvorgänge an Glas verlaufen im allgemeinen über Wasserstoffbrückenbindungen an der Silanolgruppe. Weitere Moleküle lagern sich an, so daß sich große Cluster ausbilden, die über eine Wasserstoffbrücke mit der Oberfläche verankert sind. (Knözinger 1973)

Abbildung 32 zeigt einige Möglichkeiten, wie die verwendeten Benzolabkömmlinge an die Silanolgruppe gebunden sein können. Die aufgezeigten Möglichkeiten sind analoge Anlagerungen, wie sie bei der Adsorption von Alkoholen an Silicageloberflächen diskutiert werden. (Knözinger 1973)





vicinal



geminal

Abb. 32 Möglichkeiten von Sekundärreaktionen am Beispiel von Nitrobenzol

6.2.3 Energiebilanz

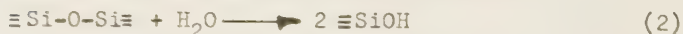
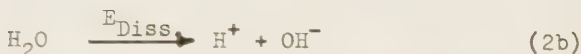
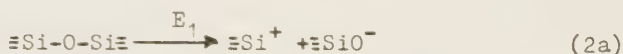
6.2.3.1 Reaktionsenergie

In den vorangehenden Kapiteln wurde erläutert, welche Kräfte auf die Flüssigkeiten im Riß wirken, und wie die Flüssigkeiten im Riß reagieren können.

Für quantitative Aussagen über die dabei auftretenden Reaktionsenergien müßten erstens die tatsächlich ablaufenden Reaktionen und zweitens sämtliche thermodynamischen Daten dieser Reaktionen bekannt sein.

Obwohl der Kenntnisstand auf diesem Gebiet noch unvollständig ist, soll im folgenden der Versuch unternommen werden, größenordnungsmäßig den zu erwartenden Energiegewinn aufgrund einer chemischen Absättigung der Bruchfläche abzuschätzen.

Wenn man von der Annahme ausgeht, daß eine erste Absättigung der Bruchfläche durch dissoziative Chemisorption von Wasser erfolgt, dann kann man schematisch die entsprechenden Reaktionsgleichungen mit und ohne Wassereinfluß folgendermaßen formulieren:



$$(2) - (1)$$

$$\Delta E = E_1 + E_{\text{Diss.}} - E_{\text{SiO}-\text{H}} - E_{\text{Si}-\text{OH}} - E_1$$

Da die Bindungsenergien für Si-OH und SiO-H nicht bekannt sind, werden für die Abschätzung in erster Näherung die Bindungsenergien für Si-O und O-H verwendet.

Bindungsenergie O-H, $E_{\text{SiO-H}}$: 110 kcal/Mol

Bindungsenergie Si-O, $E_{\text{Si-OH}}$: 86 kcal/Mol

Dissoziationsenergie H_2O : 102 kcal/Mol

$$\begin{aligned}\Delta E &= 102 \text{ kcal/Mol} - 110 \text{ kcal/Mol} - 86 \text{ kcal/Mol} \\ &= -94 \text{ kcal/Mol}\end{aligned}$$

Nach den Gleichungen 1 und 2 wird die Bindungsenergie für Si-O durch Zuführung elastischer Energie überwunden. In Gleichung 2 muß zusätzlich die Dissoziationsenergie für Wasser aufgewendet werden, dafür werden jedoch die Bindungsenergien für Si-OH und SiO-H frei.

Bei einer Energiebilanz für diesen Vorgang ergibt sich nach Gleichung 2 ein Energieüberschuß von ca. 100 kcal/Mol gegenüber Gleichung 1.

Um die freiwerdende Reaktionsenergie mit der Energiefreisetzungsratesrate vergleichen zu können, muß der Energiebetrag auf eine Flächeneinheit bezogen werden.

Üblicherweise werden 5 Silanolgruppen/nm² gerechnet, bzw. $5 \cdot 10^{18}/\text{m}^2$. 100 kcal/Mol entsprechen damit $6,95 \text{ J/m}^2$.

Charles (1961) rechnet nur mit $3,5 \text{ SiOH/nm}^2$; die Energieerniedrigung entspricht dann $4,46 \text{ J/m}^2$.

Diese Energieerniedrigung entspricht trotz der vereinfachten Berechnung größenordnungsmäßig der beobachteten Energieerniedrigung im unterkritischen Bereich.

6.2.3.2 Adsorptionsenergie

Ähnlich wie bei der Abschätzung der Reaktionsenergie, kann auch die Adsorptionswärme nur größenordnungsmäßig angegeben werden.

Boyd und Livingston (1942) haben aus Messungen des Benetzungswinkels die Erniedrigung der freien Oberflächenenergie von Quarz durch Flüssigkeiten bestimmt. Als Gasphase wurde der gesättigte Dampf der Flüssigkeiten gewählt. Das Ergebnis dieser Messungen ist in der folgenden Tabelle dargestellt:

Erniedrigung der freien Oberflächenenergie von Quarz in gesättigten Dämpfen nach Boyd und Livingston (1942)

	$S_o - S_v \quad (J/m^2)$
Wasser	0,244
n-Propylalkohol	0,110
Aceton	0,085
Benzol	0,052

S_o : freie Oberflächenenergie im Vakuum

S_v : freie Oberflächenenergie in der Dampfphase

Eine andere Möglichkeit die Erniedrigung der Oberflächenenergie durch Adsorption zu messen, besteht in der Bestimmung der integralen Adsorptionwärme. Das Ergebnis einer solchen Messung an Silicagel ist in der folgenden Tabelle aufgeführt. (nach D'Ans-Lax)

Integrale Adsorptionswärme von Dämpfen an Silicagel

	Adsorptionswärme (kcal/Mol)	Energieerniedrigung (J/m ²)
Wasser	15,5 ¹⁾	0,544
Benzol	15,4	0,246
Toluol	14,4	0,23
Chlorbenzol	17	0,27

¹⁾ Der Wert für Wasser ist im D'Ans-Lax und im Landoldt-Börnstein II/4 falsch zitiert. (vergl. Original-Literatur: Beggerow G., Harteck P., Z. physikal. Chemie 193 (1945) 265pp)

Die Umrechnung von Energie/Mol in Energie/Fläche erfolgte folgendermaßen:

Nach BET-Messungen an Kieselgel (Brđicka S.549) bedecken 1 Mol Benzol $2,5 \cdot 10^5 \text{ m}^2$. Daraus ergibt sich der Umrechnungsfaktor für Benzol $1 \text{ kcal/Mol} \hat{=} 0,016 \text{ J/m}^2$. Für die Benzol-derivate wurde der gleiche Umrechnungsfaktor benutzt. Die Umrechnung für Wasser wurde unter der Annahme von 5 Molekülen pro nm^2 vorgenommen.

Da beim Bruch zwei Oberflächen gebildet werden, müssen die Werte zum Vergleich mit der Energiefreisetzungsrage verdoppelt werden. Der Energiegewinn durch Adsorptionsvorgänge beträgt dann ca. $0,5 \text{ J/m}^2$, d.h. ca 10 % des Wertes für die Reaktionswärme.

Bestimmt können die Werte nicht direkt übernommen werden, da Bruchflächen von einem Kalk-Natron-Glas nur bedingt mit Quarz- und Silicageloberflächen verglichen werden können. Größenordnungsmäßig sind diese Daten jedoch gute Anhaltspunkte.

6.2.3.3 Restliche Energien

Für eine vollständige Energiebilanz müßten alle beim Bruch auftretenden Energien berücksichtigt werden. In nachstehender Zusammenstellung sind diese Energien aufgelistet.

Freiwerdende elastische Energie aus

- äußerer Belastung
- innerer Spannung

Oberflächenenergie

Reaktionsenergie

Adsorptionsenergie

plastische Deformationsenergie

thermische	}	Energie
kinetische		
elektrische		
Lichtenergie		
Schallenergie		

(Kerkhof, Sommer 1974)

Im vorliegenden Fall der langsamen Rißausbreitung können jedoch einige Energiebeiträge vernachlässigt werden. Einematische Energie, Schallenergie und Lichtemission treten nur bei schneller Rißausbreitung auf, sie können bei einer Energiebilanz vernachlässigt werden.

Plastische Deformation wurde bei Glas bislang nur eindeutig bei Diamanthärteeindrücken und beim Ritzen unter hohem Druck mit Diamanten beobachtet. Die Spannungen bei diesen Experimenten betrugen ca. 7 GN/m^2 . (Ernsberger 1967) Bei Zugversuchen konnte jedoch kein plastisches Fließen bei Raumtemperatur nachgewiesen werden; d.h. plastische Deformationsenergie spielt bei der unterkritischen Rißausbreitung ebenso wie thermische Energie keine Rolle.

In der klassischen Bruchmechanik wird i.a. nur der Energieumsatz von freiwerdender elastischer Energie in Oberflächenenergie berücksichtigt. (siehe z.B. Kerkhof, Sommer 1974) Die freiwerdende elastische Energie setzt sich dabei zum einen aus der in der Probe und in der Zerreißmaschine gespeicherten Energie und zum anderen aus inneren Spannungen zusammen.

Die inneren Spannungen können verschiedene Ursachen haben: Einschlüsse, Blasen, kleine Inhomogenitäten und thermische Spannungen. Falls die daraus resultierenden Spannungsfelder nicht in unmittelbarer Umgebung der Rißspitze liegen, sollten die inneren Spannungen bei ausreichend getemperten Proben ebenfalls vernachlässigt werden können.

Beim Langsambruchvorgang wird die freiwerdende elastische Energie also im wesentlichen in Oberflächenenergie umgesetzt.

Durch den Einfluß chemischer Reaktionen wird die Oberflächenenergie der gebildeten Bruchflächen erniedrigt, so daß nur, je nach Flüssigkeit und Verunreinigung, ca. 25 bis 80 % der elastischen Energie, wie sie für einen Bruchvorgang im Vakuum notwendig wäre, benötigt wird.

Die spezifische Oberfläche wird experimentell i.a. nach der Blasendruckmethode, der Fadenmethode oder Tropfengewichtsmethode bestimmt. Übliche Werte für Glas liegen bei 0,3 ... 0,5 J/m². Der G_{ISC} -Wert für Wasser bei 10^{-10} m/s liegt bei ca. 1J/m². Da beim Bruch zwei Oberflächen gebildet werden, müssen die Werte für die spezifische Oberfläche verdoppelt werden.

Die Oberflächenenergie des verwendeten Glases beträgt 0,37 J/m². (Berechnet nach der chemischen Zusammensetzung, Scholze)
Die Übereinstimmung zwischen dem berechneten Wert und der Energiefreisetzungsrate ist also verhältnismäßig gut.

Die kleine Diskrepanz zwischen beiden Werten kann leicht dadurch erklärt werden, daß sich bei den üblichen Oberflächenbestimmungsmethoden energetisch günstigere Oberflächen ausbilden können, da diese Verfahren oberhalb der Transformationstemperatur durchgeführt werden. Das bedeutet aber, daß sich an der Oberfläche diejenigen Molekülgruppen anlagern, die eine besonders energiearme Oberfläche ergeben. Besonders deutlich zeigt sich dieser Effekt z.B. bei Boratschmelzen, die einen positiven Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung haben. (Scholze, Glas) Molekülgruppen an der Bruchfläche können sich jedoch bei Raumtemperatur nicht umlagern, die Oberflächenenergie bei Bruchflächen muß daher zwangsläufig höher sein.

6.2.4 Schlussfolgerung

Aus der Diskussion der Transportvorgänge im Riß, den Reaktionsmöglichkeiten und der Energiebilanz kann geschlossen werden, daß auch bei p.a.-Substanzen der Wassergehalt ausreichend ist, um eine erste Absättigung der freien Valenzen zu ermöglichen. Der dabei auftretende Energiegewinn ist in guter Übereinstimmung mit der gemessenen Energieerniedrigung. Die zusätzlich auftretenden Adsorptionsvorgänge liefern nur einen kleinen Energiebeitrag mit vernachlässigbaren Unterschieden zwischen den verschiedenen Flüssigkeiten.

Der Einfluß der elektrischen Eigenschaften auf das Langsambruchverhalten kann nur so verstanden werden, daß durch den elektrischen Charakter die Wechselwirkung zwischen Flüssigkeit und Verunreinigung beeinflusst wird. So ist z.B. auch die geringe Energieerniedrigung für DMSO und die große Erniedrigung bei Anilin und Toluol zu erklären.

Bei DMSO wird das Restwasser durch starke Wasserstoffbrückenbindungen in der Flüssigkeit gehalten und wird damit an der Reaktion mit der Bruchfläche gehindert. In Toluol und Anilin ist Wasser nicht löslich, d.h. es bestehen auch keine großen Wechselwirkungen; Wasser wird daher bevorzugt abgegeben.

Da eine starke Wechselwirkung zwischen polaren Flüssigkeiten und Bruchfläche gleichbedeutend ist mit einer starken Wechselwirkung zu oberflächenaktiven Verunreinigungen, sind die stoffspezifischen Einflüsse von Flüssigkeiten auf das Langsambruchverhalten experimentell außerordentlich schwierig nachzuweisen.

7.

ZUSAMMENFASSUNG

Der Aufbau einer dehnungsgeregelten steifen Zerreißapparatur für quantitative Langsambruchmessungen in einseitig gekerbten Zugproben wird beschrieben. Die Apparatur gestattet es, die Rißgeschwindigkeit v_b von ca 10^{-7} bis ca $5 \cdot 10^{-4}$ m/sec in Abhängigkeit der Energiefreisetzungsrate G_I zu messen. Aufgrund umfangreicher Testmessungen konnte gezeigt werden, daß die Anlage den gestellten Anforderungen genügt.

Die Aufgabe bestand darin, den Einfluß polarer Flüssigkeiten auf die unterkritische Rißausbreitung zu untersuchen. Nach verschiedenen Kriterien, unter besonderer Berücksichtigung der elektrischen Eigenschaften, wurden Modellflüssigkeiten ausgewählt. Die Flüssigkeiten sind Benzol und Benzolderivate mit einer Variation des Dipolmoments von 0 bis 4,0.

Zur Charakterisierung der $v_b - G_I$ - Kurven werden zwei Größen verwendet, die Übergangsgeschwindigkeit $v_{b,1}$ und die unterkritische Energiefreisetzungsrate $G_{I,1}$. $v_{b,1}$ liegt zwischen dem reaktionskontrollierten Bereich 1 und dem transportkontrollierten Bereich 2; G_{ISC} ist die Energiefreisetzungsrate bei der ersten Rißerweiterung.

Die Übergangsgeschwindigkeiten der untersuchten Benzolderivate liegen alle innerhalb einer Geschwindigkeitsdekade zwischen $3,5 \cdot 10^{-7}$ und $1,1 \cdot 10^{-6}$ m/sec, die G_{ISC} - Werte liegen zwischen 2,2 und 4,2 J/m².

Die Transportmechanismen im RiS und die daraus resultierenden Konzentrationsänderungen der Verunreinigungen an der Risspitze, sowie die Reaktionsmöglichkeiten, soweit sie erfaßbar sind, werden diskutiert.

In einer Energiebilanz kann gezeigt werden, daß die Erniedrigung der Energiefreisetzungsrate G_I durch den Einfluß von Flüssigkeiten in der Größenordnung der freiwerdenden Reaktionsenergie bei der dissoziativen Chemisorption von Wasser an die Bruchfläche liegt.

Der Einfluß der polaren Flüssigkeiten ist demnach im wesentlichen in den vielfältigen Wechselwirkungen mit den Verunreinigungen, i.a. Wasser, zu suchen.

8. A N H A N G

Berechnung des Gangunterschieds (siehe Abb. 33)

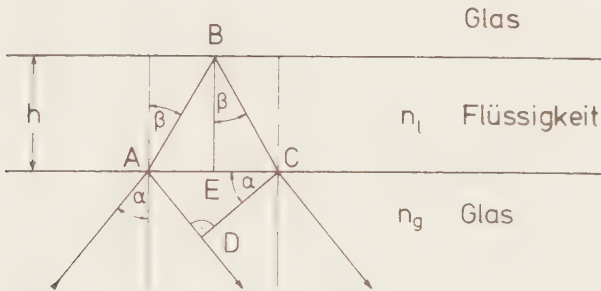


Abb. 33 Interferenzbedingung am Riß

Verwendete Symbole

Γ = Gangunterschied

n_l = Brechungsindex Flüssigkeit

n_g = Brechungsindex Glas

h = Rißöffnung

α = Einfallswinkel

β = Brechungswinkel

$$\Gamma = n_l (\overline{AB} + \overline{BC}) - n_g \overline{AD}$$

$$\overline{BC} = \overline{AB} = \frac{h}{\cos \beta}$$

$$\overline{AD} = \overline{AC} \sin \alpha$$

$$\overline{AC} = 2 \overline{AE} = 2 \overline{AE} \sin \beta$$

$$\Gamma = n_1 \cdot 2 \frac{h}{\cos \beta} - n_g \sin \alpha \cdot 2 \frac{h}{\cos \beta} \sin \beta$$

$$\sin \alpha = \frac{n_1}{n_g} \sin \beta$$

$$\Gamma = n_1 \cdot 2 \frac{h}{\cos \beta} - n_g \frac{n_1}{n_g} \sin \beta \cdot 2 \frac{h}{\cos \beta} \sin \beta$$

$$= n_1 \cdot 2 \frac{h}{\cos \beta} (1 - \sin^2 \beta)$$

$$\sin^2 + \cos^2 = 1$$

$$= n_1 \cdot 2 h \cos \beta$$

Phasensprung am dichteren Medium : $+\lambda/2$

$$\Gamma = n_1 \cdot 2h \cos \beta + \lambda/2$$

$$h = \frac{\Gamma}{2n_1 \cos \beta} - \lambda/2$$

Auslöschung tritt ein wenn gilt :

$$\Gamma = \lambda (1/2 , 3/2 , 5/2 \dots)$$

für 1. Auslöschung gilt :

$$\Gamma = \lambda/2 = n_1 \cdot 2h \cos \beta + \lambda/2$$

d.h. der beobachtete Gangunterschied beträgt

$$\Gamma = n_1 \cdot 2h \cos \beta$$

$$\text{bzw. } h = \frac{\Gamma}{n_1 \cdot 2 \cos \beta}$$

9. L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

- Antonini, Hochstrasser (1972) : Surface state of pristine silica surfaces
Surface science 32 (1972) 644-64
- Boehm H.-P. (1966) : Funktionelle Gruppen an Festkörper-Oberflächen
Angewandte Chemie, 78.Jahrg. (1966) Nr.12
- Boyd, Livingston : Adsorption and Energy Changes at Crystalline Solid Surfaces
J.Am.Chem.Soc. 64,10 (1942) 2383-88
- Brdicka, R. : Grundlagen der physikalischen Chemie
VEB, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1967
- Charles, R.J., Hillig, W.B. : The kinetics of glass failure by stress corrosion
Symposium sur la resistance mecanique du verre et les moyens de l'ameliorer.
Union Scientifique Continentale du Verre, Charleroi
Belgien 1962 S 511-527
- Engelhardt, W. von : Untersuchungen über die Schleifhärte des Quarzes und anderer fester Stoffe in verschiedenen Flüssigkeiten
Nachr.Akad.Wiss. Göttingen, math.-phys. Klasse
(1942) Ne.2, 34 S.
- Ernsberger, F.M. : Phys.Chem.Glasses 10 (1969) 240
- Evans, Wiederhorn S.M. : wird veröffentlicht
- Freimann S.W. : Effect of alcohols on crack propagation in glass
J. Amer.Ceram.Soc. 57 (1974) 350
- Freimann S.W. : Effect of straight - chain alkanes on crack propagation in glass
J.Amer.Ceram.Soc. 58 7-8 (1975) 340-341
- Fricke W. : Die Dehnungsmeßstreifen und ihre Anwendung
Draht - Fachzeitschrift 18 (1967)

- Frisch B., Röper M. : Zur Tribophysik und -chemie von Werk-
flächen
Plenarvorträge 11, Physik 1974 S. 199-229
- Griffith A.A. : Phenomena of rupture and flow in solids
Phil.Trans.Roy.Soc.London, Ser.A 221, 4, (1920)
1963-98
- Gross B., Srawley J.E., Brown W.F. jr. : stress intensity
factors for a single-edge-notch tension specimen
by boundary collocation of a stress funktion
NASA Technical Note D-2395
- Huggins C.M. : J.Phys.Chem. 65 (1961) 1881
- Irwin G.R. : Fractur. in : Handbuch der Physik (Hrsg. S.
Flügge), Bd.6 S. 551-590, Berlin 1958
- Kerkhof F. : Bestimmung der maximalen Bruchgeschwindigkeit
verschiedener Gläser nach der Ultraschallmethode
Glastechn.Ber. 35 (1962) 267-272
- Kerkhof F., Sommer E. : Kriterien der Bruchentstehung aus
der Sicht der Bruchmechanik
Materialprüfung 14 (1972) Nr.9 289-93
- Kiselev A.V., Beliakova L.D. : Doklady Akad.Nauk.S.S.S.R.
70 (1950) 441
- Kisselew W.F.: Über die Grenzen zwischen physikalischer
und chemischer Adsorption
Zeitschrift für Chemie 7.Jhrg. (1967) Heft 10
- Kleber, W. : Einführung in die Kristallographie
VEB Verlag Technik Berlin
- Klemm W. : Der Einfluß von Temperatur und Umgebung auf die
langsame Rißausbreitung in Glas
Diplom-Arbeit, Universität Karlsruhe, 1969
- Knözinger H. : H-Bonding on solid oxide surfaces
Journal of the Chemical Society, Faraday Trans-
actions I, 69 (1973)
- Lawn B.R. : Diffusion controlled subcritical crack growth
in the presence of a dilute gas environment
Material Science and Engineering 13 (1974) 277-283

- Manegold E. : Kapillarsysteme Bd.1 Heidelberg 1955 S.524
- Orowan W. : The fatigue of glass under stress
Nature 154 (1944) 341
- Outwater J.Q., Garry D.J. : Mod. Plast. 45(1967) 156
- Paris P.S., Sih G.C. : Stress analyses of cracks, in: Fracture toughness testing and its applications. ASTM Spec.Techn.Publ. No.381 S.30-83
- Parker A.J. : The effects of solvation on the properties of anions in dipolar aprotic solvations
Quat.Rev.Chem. 164 (1962)
- Quackenbush C.L. : Dissertation, Alfred University, New York 1973
- Quackenbush C.L., Fréchette V.D. : Stain gradient diffusion assisted crack propagation
Presented at the 75th annuan meeting of the American Ceramic Society 1973, Cincinatti Ohio (Glass Division, No. 63-G-73)
- Ramsauer R. : Über den Einfluß von Flüssigkeiten auf die mechanische Oberflächenvergrößerung von Glas
Glastechn.Ber. 24 (1951) 239-247
- Reichardt C. : Empirical Parameters for Polarity of Liquids
Angew.Chem. 77 (1965) 30-40
- Richter H. : Experimentelle Untersuchungen zur Rißausbreitung in Spiegelglas im Geschwindigkeitsbereich 10^{-3} bis $5 \cdot 10^3$ mm/s
Dissertation , Universität Karlsruhe 1974
- Schläfer H.L., Schaffernicht W. : Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel für organische Verbindun en
Angew. Chem. 72.Jhrg. (1960) Nr.17
- Scholze H. : Glas, Natur, Struktur und Eigenschaften, Vieweg 1965
- Schönert K., Umhauer H., Klemm W., : The influence of temperature and environment on the slow crack propagation in glass
in: Fracture 1969, Proc. of the second Intern. Conf. on Fracture, Brighton 1969. London 1969. S 474-482

- Sommer, E. : An optical method for determining the crack-tip stress intensity factor
Engineering Fracture Mechanics 1970, Vol.1 pp 705-718, Pergamon Press
- Sommer E. : Experimental methods for the determination of stress intensity factors under various loading conditions
Proc.of an international conference on Prospects of Fracture Mechanics, Delft University of Technology June 1974, Noordhoff Intern. Publishing Leyden
- Varner J.R. : Fractographic Investigation of the Mechanisms of Moisture-influenced Slow Crack Propagation in Glass
Alfred University , Dissertation 1971
- Varner J.R., Fréchette V.D. : Fracture marks associated with transition-region behavior of slow cracks in glass
J.of appl. Phys. 42 (1971) 1983-1984
- Weber R., Goldstein M. : Stress induced migration and partial molar volume of sodium ions in glass
J of chem. Phys. 41 (1964) 2898- 2901
- Wedler : persönliche Mitteilung
Institut für physikalische Chemie, Universität Erlangen
- Weidmann G.W., Holloway D.G. : Slow crack propagation in glass
Physics.chem.Glasses 15, 5, (1974) 116-122
- Westwood A.R.C., Parr und Latanision : Adsorption sensitive Mechanical and Machining Behavior of Soda-Lime Glass
First Technical Report to O.N.R. Office of Naval Research Contract N 00014-70-C-0330, NR 032-524, Sept.70
- Wiederhorn, S.M. : Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime-glass
J.of the Amer.Ceram.Soc. 50 (1967) 407-414
- Wiederhorn S.M., Johnson H. : Effect of Electrolyte pH on Crack Propagation in glass
J.Amer.Ceram.Soc. 56, 4, (1973) 192-197
- Wiederhorn S.M., Johnson H. : Effect of Beta-Potential on Crack Propagation in Glass in Aqueas Solutions
J.Amer.Ceram.Soc. 58, 7-8 (1975) 342
- Winkelmann, Schott : siehe H.Scholze, Glas
- Wolf K.L. : Z.phys.Chem. (B) 2 39. (1928)

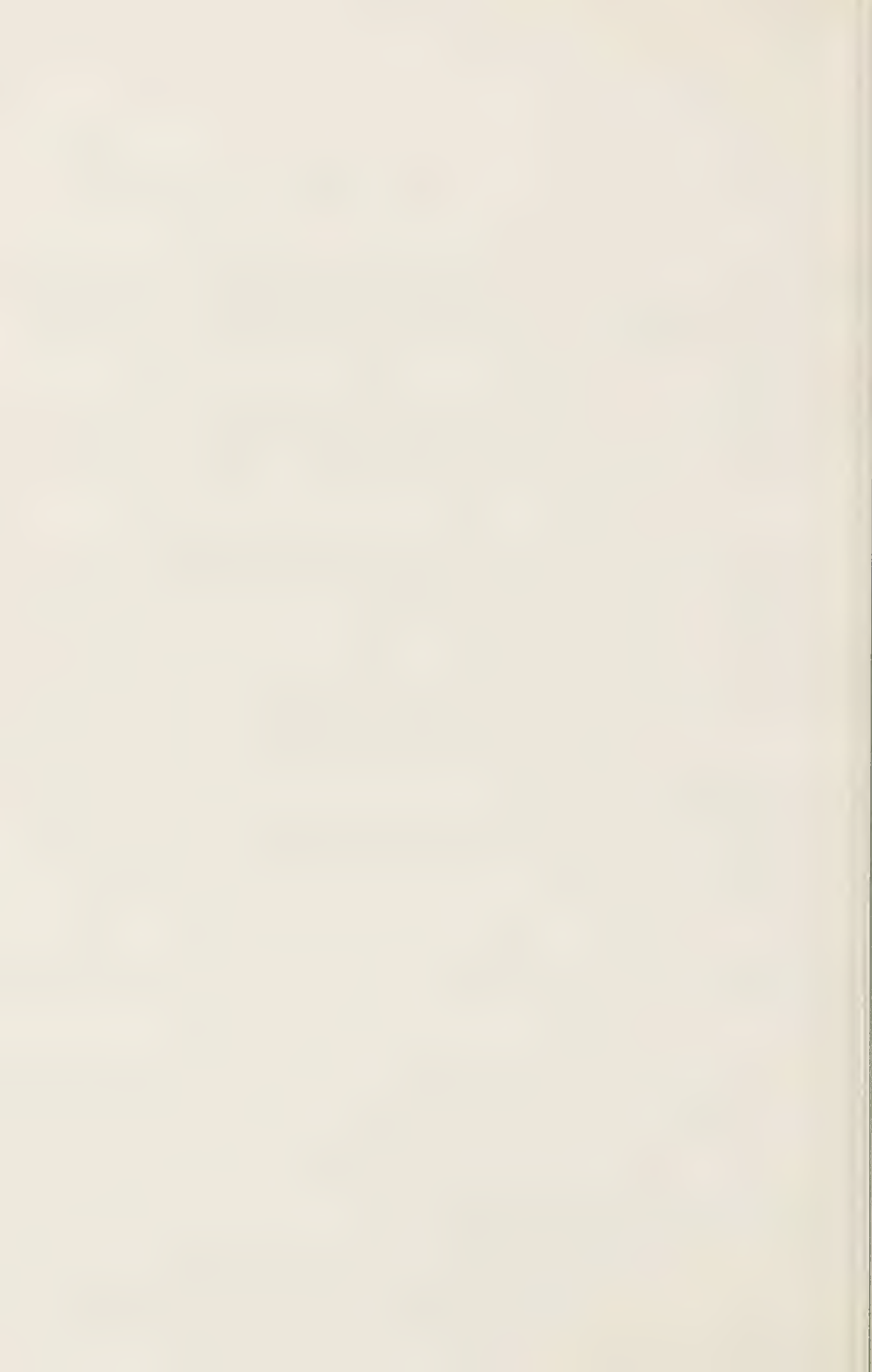
Die vorliegende Arbeit entstand am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl 3, der Universität Erlangen-Nürnberg.

Dem Institutsleiter, Herrn Prof. Dr. H.J.Oel danke ich herzlich für die Übertragung der Arbeit und seine stete Bereitschaft zu fördernden Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des Instituts, besonders den Herrn Dr. Camara und Dr. Varner, möchte ich für viele hilfreiche Diskussionen danken,

ebenso den Herrn Hädrich und Zschka von der elektronischen Abteilung und den Herrn Kern und Sandner von der mechanischen Werkstatt für die Unterstützung beim Aufbau der Versuchseinrichtung.

Herrn Prof. Dr. H. Kaesche danke ich sehr für die Übernahme des Koreferates.



LEBENS LAUF

- 4.5.1947 geboren in Heidenheim/Brenz als Sohn des kaufmännischen Angestellten Alfred Steeger und dessen Ehefrau Gertrud, geb. Müller
- 1954 - 58 Grundschule in Heidenheim
- 1958 - 66 Hellenstein-Gymnasium Heidenheim, Abitur: 5.10.66
- 1966 - 69 Chemie-Studium an der Universität Erlangen-Nürnberg
Diplom-Chemiker-Vorprüfung: 4.12.69
- 1969 - 72 Studium der Werkstoffwissenschaften, ebenfalls in Erlangen, Abschlußrichtung Glas und Keramik
Diplom-Ingenieur-Hauptprüfung: 1.8.72
Diplomarbeit: Herstellung eines Glases nach dem Hydrolyseverfahren und Untersuchung seiner Eigenschaften
- 1972 - 76 Doktorand am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl 3, der Universität Erlangen-Nürnberg
- seit 16.3.73 verheiratet mit der Lehramtsanwärterin Eva Steeger, geb. Pöhlmann

